

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**"VALIDACIÓN DE METODOLOGÍA MODIFICADA DE LA FDA
PARA PELÍCULAS DE EMPAQUE DE ALIMENTOS"**

Por

ANABEL OCHOA CÓRDOBA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS con especialidad en
Química Analítica**

Junio 2006

**VALIDACIÓN DE METODOLOGÍA MODIFICADA DE LA FDA PARA
PELÍCULAS DE EMPAQUE DE ALIMENTOS.**

Aprobación de la tesis:

Dr. José Luis Angulo Sánchez
Presidente

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa
Secretario

Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo
Vocal

Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo
Subcoordinación de Estudios de Postgrado

DEDICATORIA

De manera especial a mis padres por su paciencia, comprensión y cariño para mi desarrollo personal y profesional.

A mis hermanos Axel, Abel y Annel por ser parte de mis sueños.

A mis sobrinos Axel Alejandro, Myriam Cecilia, Luis Enrique, Adrián de Jesús, Andrea y al pequeño Cristian Alejandro, por transmitirme su alegría y sencillez por la vida.

A Norma y Sofía, por ser parte de mi familia.

A mis tíos por su cariño y atenciones

A mis compañeros de Trabajo del Laboratorio de Caracterización Química en CIQA por su amistad, apoyo desinteresado y sugerencias para realizar este proyecto.

AGRADECIMIENTOS

- Quiero expresar mi sincero agradecimiento al Dr. José Luis Angulo S. asesor de este trabajo de tesis.
- Al Dr. José Manuel Alfaro B. por aportaciones y sugerencias hacia la realización de esta investigación.
- A la M. C. Josefina Zamora R. por su colaboración en el análisis de Microscopía Óptica.
- A la M. C. Teresa Rodríguez H. por su colaboración en el análisis de Cromatografía de Permeación en Gel.
- Al M. C. Luis Villarreal C. por su apoyo con sus conocimientos de estadística.
- A la M.C. Aída E. García V. por el apoyo sincero con sus conocimientos sobre aditivos.
- A la M.C. Ma. Del Rosario Rangel R y Dr. Anna Iliná por sus aportaciones en la revisión del presente trabajo.
- Al Centro de Investigación en Química Aplicada por permitirme realizar mis estudios de Maestría, así como el uso de las instalaciones para el desarrollo del presente trabajo en el Laboratorio de Caracterización Química.
- A la M.C. Luz María Hurtado, L.C.Q. Luis Enrique Reyes Vielma y todos mis compañeros de trabajo, por su gran apoyo y las facilidades brindadas para la conclusión del presente trabajo.

RESUMEN

Anabel Ochoa Córdoba

Fecha de graduación: Junio 2006

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del Estudio: VALIDACIÓN DE METODOLOGÍA MODIFICADA DE LA
FDA PARA PELÍCULAS DE EMPAQUE DE ALIMENTOS.**

Número de páginas: 173

**Candidato para el grado de
Maestría en ciencias Químicas con
especialidad en Química Analítica**

Área de estudio: Análisis y Empaque de alimentos.

Propósito y Método de estudio: En México actualmente no existe una Norma para la regulación de sustancias extraíbles de los empaques para alimentos por lo que las empresas toman como referencia la Norma FDA donde se regula el análisis de las películas de polietileno y polipropileno que son las más empleadas. El objetivo principal de este trabajo es tener resultados más confiables, disminuir los tiempos de análisis y estandarizar un método modificado. Se incluye una comparación de los resultados de porcentaje de extracto con cinco diferentes volúmenes de disolvente. El control de temperatura es un factor importante por lo que se realizaron experimentos y se diseñó equipo para este fin. Los resultados fueron procesados y evaluados mediante pruebas de t de Student, Fisher y ANOVA. Se llevó a cabo una caracterización química de los extractos obtenidos para evaluar el efecto de las variables.

Conclusiones y contribuciones: El volumen más adecuado fue 500 mL con base en la menor dispersión de valores observada durante el experimento. Con este volumen de extracción se realizó un estudio de repetibilidad llevando a cabo 30 repeticiones por método. Los resultados mostraron desviaciones estándar similares, por lo que no hay diferencia entre métodos y es posible emplear el modificado. Se logró un excelente control de temperatura durante la extracción por lo tanto una buena repetibilidad. Es posible disminuir el volumen de extracción y emplear un método alternativo de evaporación sin afectar los resultados. Se puede concluir que el método FDA 175.15.20 para películas de polietileno puede ser sustituido con el método propuesto sin afectar los resultados. La modificación propuesta permite utilizar una cantidad menor de materias primas reduciendo el costo y tiempo de análisis.

FIRMA DEL ASESOR:

Dr. José Luis Ángulo Sánchez
Asesor Externo

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1 INTRODUCCIÓN	
1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes.	4
1.2.1 Normatividad	8
1.2.1.1 Regulaciones mexicanas.	9
1.2.1.2 Regulaciones en los Estados Unidos de Norteamérica.	10
1.3 Objetivos	12
2 FUNDAMENTO TEÓRICO	
2.1 Tipos y funciones de los envases para alimentos	14
2.1.1 La importancia del envase en la industria alimenticia	17
2.1.2 Funciones del envase	18
2.1.3 Interacciones envase-producto	19
2.2 Composición de los plásticos.	23
2.3 Materiales utilizados para el envase de alimentos.	23
2.4 La permeación a los gases en el envase para alimentos	27
2.5 El polietileno.	30
2.5.1 Polietileno de Baja Densidad (LDPE)	31
2.5.2 Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE)	32
2.5.3 Polietileno de Alta Densidad (HDPE).	33
2.6 Los aditivos en la elaboración de envases	35
2.7 Métodos de fabricación de películas plásticas para alimentos	37
2.8 Fundamentos de métodos experimentales de análisis utilizados en este trabajo.	38
2.8.1 Teoría de extracción.	38
2.8.1.1 Extracción sólido/líquido	39
2.8.1.2 Extracción líquido/líquido.	40
2.8.2 Procedimiento de extracción de acuerdo a la FDA	41

2.8.3 Tratamiento estadístico de datos.	42
2.8.3.1 Comparación de perfiles de distribución de Fisher.	43
2.8.3.2 Análisis de varianza.	44

3 METODOLOGÍA

3.1 Caracterización de la película	56
3.1.1 Caracterización por Espectroscopía Infrarroja (IR)	57
3.1.2 Determinación de espesores.	57
3.1.3 Microscopía óptica (MOP)	58
3.1.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	59
3.1.5 Densidad por columna de gradiente.	60
3.1.6 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	61
3.2 Obtención de Fracciones Extraíbles en la película de polietileno	61
3.2.1 Comparación de diferentes métodos de evaporación del disolvente de los extractos obtenidos por el método FDA.	66
3.2.1.1 Obtención de Fracción Máxima Extraíble en hexano a 50°C. Método FDA Sección 177.1520. .66	
3.2.1.2 Obtención de Fracción Máxima Extraíble en hexano a 50°C. Método de extracción propuesto de Método FDA Sección 177.1520 y método de evaporación propuesto.	70
3.2.2 Evaluación del efecto de cambio de temperatura de extracción (de 50°C a 30°C) sobre el proceso de extracción.	71
3.2.3 Comparación de los métodos de evaporación descartando la variación por muestra heterogénea.	72
3.2.4 Evaluación del cambio de temperatura de secado (de 80°C hasta 50°C) sobre el proceso de secado final del extracto.	73
3.2.5 Comparación de los métodos de evaporación descartando la variación de tiempo de estabilización de temperatura de extracción.	74
3.2.6 Evaluación del efecto de variación de volumen de disolvente y proporción muestra disolvente, bajo las condiciones de ambos métodos de evaporación	75
3.2.6.1 Caracterización del extracto por Espectroscopía Infrarroja	76
3.2.6.2 Cromatografía de Permeación en Gel.	76

3.2.7	Evaluación del efecto de variación de volumen de disolvente y proporción muestra disolvente, sobre el peso de extractos obtenidos, bajo las condiciones de ambos métodos de evaporación	76
3.2.8	Evaluación del efecto de pérdida de calor, durante la extracción a través de las paredes del matraz, sobre la cantidad de extracto obtenido.	78
3.2.9	Análisis del comportamiento de volúmenes de extracción, utilizando matraces de extracción cilíndricos, bajo las condiciones de ambos métodos de evaporación.	78
3.2.9.1	Espectroscopía Infrarroja	82
3.2.9.2	Cromatografía de permeación en gel	83
3.2.10	Validación del método y volumen seleccionado.	83
3.2.10.1	Cromatografía de permeación en gel	83
3.3	Análisis de extractos	84
3.3.1	Cuantificación.	84
3.4	Tratamiento estadístico de datos.	84
3.4.1	Secuencia para el tratamiento de datos	84
3.4.2	Comparación de la variable del método de evaporación: arrastre con corriente de nitrógeno y rotativo.	85
3.4.3	Análisis de varianza (ANOVA) de resultados de extracto con diferente volumen y método de evaporación.	85
3.4.4	Validación del método propuesto.	85

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1	Caracterización de la película	86
4.1.1	Película multicapa. Primer Lote	86
4.1.1.1	Espectroscopía infrarroja.	86
4.1.1.2	Determinación de espesor.	88
4.1.1.3	Microscopía Óptica	89
4.1.1.4	Calorimetría Diferencial de Barrido.	91
4.1.1.5	Densidad por columna de gradiente	93
4.1.1.6	Resultados globales	93
4.1.2	Película multicapa. Segundo lote: Muestra 3 y Muestra 8.	95
4.1.2.1	Espectroscopía Infrarroja	95
4.1.2.2	Determinación de espesor.	96
4.1.2.3	Microscopía Óptica	97
4.1.2.4	Calorimetría Diferencial de Barrido.	99
4.1.2.5	Densidad por columna de gradiente.	101
4.1.2.6	Resultados globales.	101
4.1.3	Película comercial de polietileno	102
4.1.3.1	Película 1.	102
4.1.3.1.1	Espectroscopía Infrarroja	102
4.1.3.1.2	Determinación de espesor.	102

4.1.3.1.3	Microscopía Óptica	103
4.1.3.1.4	Calorimetría Diferencial de Barrido	103
4.1.3.1.5	Densidad por columna de gradiente . . .	104
4.1.3.1.6	Resumen de resultados de la película 1.	104
4.1.3.2	Película 2.	105
4.1.3.2.1	Espectroscopía Infrarroja	105
4.1.3.2.2	Determinación de espesor	105
4.1.3.2.3	Microscopía Óptica	105
4.1.3.2.4	Calorimetría Diferencial de Barrido. . .	106
4.1.3.2.5	Densidad por columna de gradiente . .	107
4.1.3.2.6	Resumen de resultados de la película 2.	107
4.1.4	Conclusión de la caracterización de las películas.	107
4.2	Extracción	108
4.2.1	Comparación de diferentes métodos de evaporación del disolvente de los extractos obtenidos por el método FDA.	108
4.2.1.1	Experimento con arrastre de nitrógeno	109
4.2.1.2	Experimento con evaporador rotativo.	110
4.2.1.3	Comparación de resultados de métodos de Evaporación	110
4.2.2	Evaluación del efecto de cambio de temperatura de extracción (de 50°C a 30°C) sobre el proceso de extracción	112
4.2.3	Comparación de los métodos de evaporación descartando la variación por muestra heterogénea	114
4.2.3.1	Experimento con arrastre de nitrógeno	115
4.2.3.2	Experimento con evaporador rotativo.	116
4.2.4	Evaluación del cambio de temperatura de secado (de 80°C hasta 50°C) sobre el proceso de secado final.	117
4.2.4.1	Experimento con temperatura de secado a 50°C.	118
4.2.4.2	Experimento con temperatura de secado a 80°C.	118
4.2.4.3	Comparación de resultados de temperaturas de secado.	119
4.2.5	Comparación de los métodos de evaporación descartando la variación de tiempo de estabilización de temperatura de extracción.	119
4.2.5.1	Experimento con arrastre de nitrógeno.	121
4.2.5.2	Experimento con evaporador rotativo.	121
4.2.5.3	Comparación de resultados de métodos de evaporación	121

4.2.6	Evaluación del efecto de variación de volumen de disolvente y proporción muestra disolvente, bajo las condiciones de ambos métodos de evaporación.	123
4.2.7	Efecto del volumen de disolvente y proporción muestra disolvente, sobre el porcentaje de extractos obtenidos bajo las condiciones de ambos métodos de evaporación.	127
4.2.7.1	Experimento con arrastre de nitrógeno	128
4.2.7.2	Experimento con evaporador rotativo.	132
4.2.7.3	Comparación de resultados de métodos de evaporación	136
4.2.7.3.1	Película 1.	136
4.2.7.3.2	Película 2.	137
4.2.8	Evaluación del efecto de pérdida de calor, durante la extracción a través de las paredes del matraz, sobre la cantidad de extracto obtenido	139
4.2.9	Comportamiento de volúmenes de extracción, utilizando matraces de extracción cilíndricos, con chaqueta de calentamiento.	140
4.2.9.1	Experimento con arrastre de nitrógeno	141
4.2.9.2	Experimento con evaporador rotativo.	145
4.2.9.3	Comparación de resultados de métodos de Evaporación	147
4.2.9.4	Resultados de peso molecular por cromatografía de permeación en gel.	149
4.2.10	Validación del método y volumen seleccionado.	151
4.3	Tratamiento estadístico de datos.	154
4.3.1	Comparación de la variable del método de evaporación: arrastre con corriente de nitrógeno y rotativo	154
4.3.2	Análisis de varianza (ANOVA) de resultados	156
4.3.3	Validación del método propuesto 3.	159

5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	166
----------	--	------------

6	BIBLIOGRAFÍA	169
----------	-------------------------------	------------

INDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1 Consumo anual de materiales para fabricación de película en México según datos del Centro Empresarial del Plástico y el Instituto Mexicano del Plástico Industrial (IMPI) del 2004	6
2 Consumo anual de materiales para fabricación de película en México según datos del Centro Empresarial del Plástico y el Instituto Mexicano del Plástico Industrial (IMPI) del 2004.	7
3 Efecto de la densidad en los polímeros sobre: A-Resistencia Ténsil, B-Rigidez.	15
4 Efecto de la densidad en los polímeros sobre la temperatura.	16
5 Efecto de la densidad en los polímeros sobre la permeabilidad a los gases: dióxido de carbono (CO ₂), oxígeno (O ₂), nitrógeno (N ₂) y al vapor de agua (WVTR).	16
6 Presentación esquemática de los procesos de: A-Permeación, B-Migración, C-Absorción, en interacciones alimento-envase-medio ambiente.	21
7 Perfiles de Fusión de las Poliolefinas: Polietileno ramificado 115.0°C, Polietileno lineal 133°C y el Polipropileno 162.1°C.	26
8 Diferencias estructurales en las moléculas de LDPE (a), LLDPE (b) y HDPE (c)	30
9 Esquema del procedimiento, considerando el método de evaporación como variable, con marco negro se presentan las modificaciones de comparación	54
10 Esquema del procedimiento, considerando el volumen de disolvente como variable, con marco negro se presentan las modificaciones de comparación.	55
11 Esquema de extracción propuesto, utilizando matraces cilíndricos enchaquetados de 2 L y baño de recirculación para el control de la temperatura de extracción	79
12 Sistema del método de extracción definido por la FDA	80

13	Sistema del método de extracción recomendado de acuerdo al Método de Prueba estándar ASTM-D-5227-01	81
14	Espectros IR de la película multicapa, transmisión y ATR, por ambos lados de la película original	87
15	Espectros por ATR de las capas separadas de la película multicapa. . .	88
16	Fotografía de Microscopía Óptica a 400 aumentos de la película multicapa, presentando sus 3 capas principales de su composición: L ₁ .- capa de PE, L ₂ . capa de Nylon, L ₃ .- capa de PE	90
17	Termograma de la película multicapa Nylon-Polietileno. Punto 1 - Fusión del PE, Punto 2.- fusión del EVOH, Punto 3.- Fusión del Nylon	92
18	Espectros Infrarrojos de la película multicapa 3, transmisión y ATR, por ambos lados de la película enviada por segunda ocasión por la empresa particular	95
19	Espectros Infrarrojos de la película multicapa 8, transmisión y ATR, por ambos lados de la película	96
20	Fotografía de Microscopía Óptica a 400 aumentos de la película multicapa No. 3, presentando sus 3 capas principales de su composición: L ₁ .- capa de PE, L ₂ . capa de Nylon, L ₃ .- capa de PE . .	97
21	Fotografía de Microscopía Óptica a 400 aumentos de la película multicapa No. 8, presentando sus 3 capas principales de su composición: L ₁ - capa de PE, L ₂ - capa de adhesivo, L ₃ - capa de Nylon, L ₄ - capa de PE	98
22	Termograma de la película multicapa Nylon-Polietileno, Muestra 3. Punto 1 - Fusión del PE, Puntos 2 y 3 Fusión del Nylon.	100
23	Termograma de la película multicapa Nylon-Polietileno, Muestra 8. Punto 1.- Fusión del PE y Punto 2.- Fusión del Nylon.	100
24	Espectro Infrarrojo de película 1 de Polietileno	102
25	Fotografía de Microscopía Óptica a 200 aumentos de la película 1 de Polietileno(PE)	103
26	Termograma de la película 1 de Polietileno.	104
27	Espectro infrarrojo de la película 2 de Polietileno	105

28	Fotografía de Microscopía Óptica a 200 aumentos de la película 2 de Polietileno (PE)	106
29	Termograma de la película 2 de Polietileno.	106
30	Comparación de resultados obtenidos utilizando la evaporación con arrastre de nitrógeno y evaporador rotativo	109
31	Comparación de espectros IR obtenidos utilizando la evaporación con arrastre de nitrógeno evaporador rotativo	111
32	Comparación de espectros IR, de la extracción en hexano a 30°C y a 50°C, utilizando 1000mL de disolvente, y el evaporador rotativo como método de evaporación	113
33	Comparación de espectros IR de los aditivos más utilizados en la fabricación de Polietileno, la erucamida y la oleamida.	114
34	Comparación de resultados obtenidos utilizando la evaporación con arrastre de nitrógeno y evaporador rotativo.	115
35	Comparación de espectros IR de los extractos secados utilizando los diferentes métodos de evaporación	117
36	Comparación de espectros IR, de la extracción en hexano a 30°C y a 50°C, utilizando 1000mL de disolvente, y evaporador rotativo . . .	119
37	Comparación del porcentaje de extracto utilizando 1000mL de disolvente y los métodos de evaporación con arrastre de nitrógeno y evaporador rotativo	120
38	Comparación de espectros IR de los extractos obtenidos a 1000mL de disolvente, utilizando ambos métodos de evaporación	122
39	Comparación del porcentaje de extracto utilizando 500 mL y 1000 mL de disolvente y los métodos de evaporación con arrastre de nitrógeno y evaporador rotativo.	124
40	Comparación de espectros IR de los extractos obtenidos a 500mL y 1000mL de disolvente, utilizando ambos métodos de evaporación.	125
41	Cromatograma de GPC del extracto de ensayo con 1000 mL, evaporando con nitrógeno	126
42	Cromatograma de GPC del extracto de ensayo con 1000 mL, utilizando evaporador rotativo	126

43	Cromatograma de GPC del extracto de ensayo con 500 mL, evaporando con nitrógeno	126
44	Comatograma de GPC del extracto de ensayo con 500 mL, usando evaporador rotativo.	126
45	Extracción en hexano a 50°C para la película 1, con diferentes volúmenes de extracción, con evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno	129
46	Extracción a 50°C para la película 2, con diferentes volúmenes utilizando la evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno . . .	130
47	Espectros IR de los extractos obtenidos con volúmenes de extracción para la película 1, utilizando el arrastre por corriente de nitrógeno	131
48	Espectros IR de los extractos obtenidos con diferentes volúmenes de extracción para la película 2, utilizando el arrastre por corriente de nitrógeno.	131
49	Extracción en hexano a 50°C para la película 1, con diferentes volúmenes de extracción, utilizando evaporación rotativa.	133
50	Extracción a 50°C para la película 2, con diferentes volúmenes de hexano, utilizando evaporador rotativo	134
51	Espectros IR de los extractos obtenidos para la película 1, con diferentes volúmenes de extracción utilizando evaporador rotativo . .	135
52	Espectros IR de los extractos obtenidos para la película 2, con diferentes volúmenes de extracción utilizando evaporador rotativo. .	135
53	Comparación de Espectros IR de los extractos obtenidos, utilizando los diferentes métodos de evaporación	136
54	Valores de promedio general de porcentaje de extracto contra los volúmenes de disolvente, utilizando ambos métodos de evaporación, para la película 1.	137
55	Espectros IR de los extractos obtenidos al volumen de extracción de 1000 mL, para la película 2, utilizando ambos métodos de evaporación	138
56	Valores promedio de los porcentajes de extracto obtenidos para la película 2, en los ensayos con diferentes volúmenes de disolvente, utilizando ambos métodos de evaporación.	139

57	Los valores de porcentaje de extracto para la película 1, obtenidos con diferentes volúmenes, utilizando matraces cilíndricos enchaquetados y la evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno	142
58	Los valores de porcentaje de extracto para la película 2, obtenidos con diferentes volúmenes, utilizando matraces cilíndricos enchaquetados y la evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno.	143
59	Espectros IR de los extractos obtenidos para la película 1 con diferentes volúmenes de extracción en cilíndricos enchaquetados y la evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno	144
60	Espectros IR de los extractos obtenidos para la película 2 con diferentes volúmenes de extracción en cilíndricos enchaquetados y la evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno	144
61	Porcentaje de extracto, con diferentes volúmenes utilizando los matraces cilíndricos enchaquetados y la evaporador rotativo. Película antes evaluada en matraces de extracción	146
62	Espectros IR de los extractos obtenidos con diferentes volúmenes de disolvente, utilizando los cilindros enchaquetados y evaporador rotativo	147
63	Valores de las extracciones obtenidas a 50°C, con diferentes volúmenes, utilizando los cilindros enchaquetados y ambos métodos de evaporación	148
64	Espectros IR de los extractos obtenidos con 1000mL y 250 mL de disolvente	149
65	Cromatogramas de distribución de peso molecular, de la muestra antes de la extracción, extractos obtenidos a los volúmenes de extracción de 1000 mL y 250 mL.	150
66	Resultados de porcentaje de extracto obtenidos en la repetibilidad de la extracción con 500 mL y 1000 mL de disolvente	151
67.	Cromatograma de GPC del extracto de ensayo de repetibilidad con 1000 mL	153
68.	Cromatograma de GPC del extracto de ensayo de repetibilidad con 500 mL	153
69.	Cromatograma de GPC del extracto de ensayo con 250 mL (inciso 4.2.9.2)	153

INDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1	Distribución del consumo de Plásticos en el Mercado Mundial	6
2	Los diferentes componentes de sistema envase-alimento importantes para las interacciones.	20
3	Materiales más empleados en la elaboración de envase de alimentos.	24
4	Características Físicas de algunas películas como barrera a los gases.	29
5	Principales diferencias entre el LDPE, HDPE y LLLDP.	34
6	Clasificación de los aditivos de acuerdo a la forma en que actúan en el polímero	36
7	Aditivos más importantes en la industria de envases para alimentos	36
8	Resumen de resultados X de repeticiones, tratamientos y métodos de evaporación del experimento.	45
9	Resumen de datos de ANOVA	49
10	Resumen de resultados experimentales en la obtención de porcentajes de extracto.	63
11	Métodos propuestos derivados del método establecido por la FDA	76

12	Extracciones realizadas, para definir la grafica del comportamiento de extracción en función del volumen de disolvente, bajo las condiciones de los métodos de evaporación: el establecido por la FDA y el propuesto.	77
13	Resumen de medición de espesores y proporción de los componentes en las películas multicapa.	89
14	Identificación de capas de la película multicapa por MOP	90
15	Resumen de datos de la caracterización de la película multicapa .	93
16	Especificaciones FDA en la caracterización de la película para empaque de alimentos	93
17	Resumen de medición de espesores y proporción de componentes de las películas multicapa de las muestras 3 y 8 . .	96
18	Identificación por MOP de capas de la película multicapa de la muestra 3.	98
19	Identificación por MOP de capas de la película multicapa, muestra 8	99
20	Identificación por MOP Comparación de espesores de capas de las películas multicapa, muestras 3 y 8.	99
21	Resumen de datos de la caracterización de las películas multicapa 3 y 8 del primer lote	101
22	Resumen de datos de la caracterización de las películas multicapa 3 y 8 del segundo lote	101
23	Resumen de datos de la caracterización de la película 1 monocapa.	104
24	Resumen de datos de la caracterización de la película 2 monocapa	107
25	Resumen de resultados de la extracción a 30°C.	112

26	Comparación de resultados de los extractos secados en estufa de vacío a 50°C y 80°C.	118
27	Comparación de porcentajes de extracto obtenidos mediante el método FDA y los métodos propuestos	123
28	Comportamiento de los pesos moleculares de los extractos obtenidos con los volúmenes de 500 mL y 100 mL de disolvente por ambos métodos de evaporación.	127
29	Promedios de porcentaje de extracto obtenidos para la película 1 a los diferentes volúmenes, evaporados por arrastre con nitrógeno.	128
30	Extracción a 50°C para la película 2 a los diferentes volúmenes, utilizando la evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno	128
31	Resumen comparativo de resultados de las películas 1 y 2	129
32	Promedios de porcentaje de extracto obtenidos para la película 1 a los diferentes volúmenes, utilizando evaporador utilizando evaporador	132
33	Promedios de porcentaje de extracto obtenidos para la película 2 a los diferentes volúmenes, utilizando evaporador rotativo.	132
34	Valores de los porcentajes de extracto obtenidos con 1000 mL de disolvente, cubriendo el área de matraz que está en contacto con el medio ambiente con algodón y evaporador rotativo	140
35	Valores promedio para la película 1, con diferentes volúmenes, utilizando matraces cilíndricos enchaquetados y la evaporación por arrastre de nitrógeno.	141
36	Valores promedio con diferentes volúmenes probados para la película 2, en matraces cilíndricos enchaquetados y evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno	141

37	Resultados de extracción con diferentes volúmenes utilizando matraces cilíndricos enchaquetados y evaporador rotativo.	145
38	Resultados de repetibilidad para los volúmenes de 1000 mL y 500 mL de disolvente de extracción	151
39	Comportamiento de los pesos moleculares de los extractos obtenidos con los volúmenes de 500 mL y 1000 mL de disolvente	152
40	Resumen de datos para realizar la comparación de los métodos A (definidos por la FDA) y B (Propuesto 1) de acuerdo a la prueba de Fisher	154
41	Resumen de resultados obtenidos a los diferentes volúmenes para ambos métodos de evaporación.	156
42	Análisis de Varianza, de las extracciones a los diferentes volúmenes y métodos de evaporación para la película 1.	157
43	Resumen de datos para realizar la comparación de los métodos A (definidos por la FDA) y B (Propuesto 3) de acuerdo a la prueba de Fisher	159
44	Resumen de resultados experimentales de la obtención de porcentajes de extracto.	161

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

Desde épocas muy remotas el ser humano ha utilizado recipientes para contener los alimentos, empleando los materiales de origen natural como las hojas de las plantas y árboles, la corteza del árbol, el barro, ciertas partes de los animales como la piel, cuernos y pelo, entre otros.¹

El envase ha llegado a ser de gran importancia mundial debido a su amplia aplicación y función en la ciencia, industria, comercio, agricultura, medicina, construcción y sin lugar a duda en el hogar. Esto es debido a que éste contiene, protege y conserva en buen estado los productos y permite su distribución en el mercado de consumo mundial llegando a ser tan importante como su contenido. Es así como el comercio internacional, ha sido un factor importante para el desarrollo de tecnología del envase.² La importancia del envasado en la economía de un país, depende principalmente del “estatus” de su industria, de la existencia de medidas de regulación en su origen y del volumen de sus exportaciones.¹

El siglo XX se distinguió por muchos cambios que marcaron para siempre el comportamiento del ser humano y la manera de percibir su entorno. Los avances científicos y tecnológicos desarrollados a lo largo del siglo promovieron nuevos estilos de vida los cuales hoy estamos viviendo. Fue así, como la estructura evolutiva del hombre ha pasado de la “Era de piedra” a la “Era del plástico”, al considerar el plástico como el invento del siglo XX, el cual es tan común que se introdujo en nuestra vida diaria modificándola.³

La introducción de los plásticos como materiales para el envasado de alimentos, ha generado una revolución a lo largo de las últimas décadas. En la industria del envase y embalaje el uso de los plásticos se encuentra en constante crecimiento, debido a sus propiedades físicas, térmicas, ópticas, bajo peso y costo. Asimismo su versatilidad y facilidad de transformación, genera una gran diversidad de materiales y composiciones disponibles que permiten adaptar de manera aceptable las necesidades específicas del envase a cada producto.

Gracias al plástico, la conservación de los alimentos alcanzó nuevas dimensiones, pues en el caso de los alimentos congelados, el metal utilizado en los enlatados resultaba poco práctico.³

En el envase de alimentos, la cultura del consumo es la que determina la tendencia en el uso de materiales el cual es cada vez más complejo. En el comercio internacional, el sector de alimentos procesados y bebidas muestra un gran cambio, presentándose una variedad creciente de nuevos alimentos. Con nuevas presentaciones, correspondiendo a nuevos gustos de los consumidores, pero también nuevos requisitos y condiciones que cumplir, por lo que es difícil para los sistemas regulatorios actualizarse a la par, por lo que las normas existentes continuamente se encuentran en revisión y están sujetas a cambios.⁴

Es necesario la creación de un sistema para la regulación de las películas plásticas, que están en contacto con los alimentos para salvaguardar la salud pública. Sin embargo, éste proceso ha sido muy complicado ya que representa un problema legislativo, por las Normas y las necesidades sociales. Por lo tanto, crear un patrón mundial es complicado, aunque hay una tendencia creciente para que coincida la legislación en diferentes países.⁴

Lo anterior, sirve de referencia para visualizar la importancia de este proyecto de tesis, ya que en las reglamentaciones existentes en México hasta el

momento, sólo regulan el transporte y etiquetado, pero no existen normas que regulen la toxicidad de los materiales plásticos utilizados en el envase de alimentos, ya que algunos componentes de éstos pueden ser extraídos por el alimento, por ejemplo los aditivos empleados en la elaboración del plástico y fracciones de monómero de bajo peso molecular.⁵

Actualmente en México, el Comité Consultivo Nacional de Normalización de Envase y Embalaje, regula la calidad de los envases para el consumo nacional y exportación, a través de las Normas de la Oficina de Alimentos y medicamentos de los Estados Unidos de Norteamérica (por sus siglas en inglés *Food and Drugs Administration of United States* FDA).⁶ La exportación de un producto de orden alimenticio a Estados Unidos exige el cumplimiento de ciertos aspectos legales del envase. Lo anterior obliga al exportador a comprobar ante la FDA, la inocuidad del material para el envase de alimentos.⁷ Entre las normas se encuentra la determinación de fracciones extraíbles por disolventes, este proceso simula la posible extracción por el alimento que va a contener.

En este trabajo se revisa la metodología de FDA, con el objetivo de disminuir el tiempo de análisis y optimizar recursos. Asimismo se contempla realizar una propuesta de Norma de Calidad Nacional.

1.2 ANTECEDENTES

De acuerdo a la Norma Mexicana, NMX-EE-148-1982 “Envase y embalaje - Terminología básica”, las definiciones de envase y embalaje están especificadas en los incisos 3.1.13 y 3.1.14, respectivamente.⁸

“Embalaje: Todo aquello que envuelve, contiene y protege debidamente los productos envasados, que facilita, protege y resiste las operaciones de transporte y manejo, e identifica su contenido.”

“Envase: Cualquier recipiente adecuado en contacto con el producto, para protegerlo y conservarlo, facilitando su manejo, transportación, almacenamiento y distribución.”

Las funciones básicas del envase son las de contener, llevar, proteger de la contaminación, oxígeno, luz, humedad y daño mecánico; además de medir, promover el producto, comunicar información y motivar la compra. Para este fin se utilizan diversos materiales como el vidrio, latas metálicas, cartón, bolsas o sobres de papel y cada vez más, envases plásticos, rígidos o películas plásticas.

En los años 50’s, se desarrolló el polietileno de baja densidad (LDPE) y se utilizó como la primera resina sintética termoplástica de envase de importancia, también se produjo por primera vez el polipropileno (PP). Sin embargo, no se comercializó hasta los años 70’s cuando se descubrieron catalizadores de alta eficiencia para su fabricación.⁹

En los años 60’s, aumentó la producción de los envases compuestos de diferentes laminaciones que permitieron envasar líquidos como leche y jugos, evitando la refrigeración para conservar el producto.² Además fueron

introducidos al mercado los alimentos congelados con sus envases específicos, quesos empacados al alto vacío y carne lista para cocinar.

En los años 70's, se introdujo el horno de microondas, este período es considerado como el primero con cambios significativos en los hábitos de cocina, con nuevos productos, nuevos envases, porciones, empacados al vacío, comidas congeladas, tecnologías de envase aséptico que correspondía a nuevos métodos de calentamiento y cocinado de alimentos.

En los años 80's se mejora y re-desarrolla la antigua tecnología, primero en Europa, más tarde en todo el mundo industrializado, modificando la atmósfera del envase. Gracias a las nuevas tecnologías, los restaurantes de comida rápida gozaron de un nuevo crecimiento en los años 90's reemplazando en muchas ocasiones la comida en casa. De esta forma, el envase plástico se convirtió en un producto de consumo con escasa regulación, estimulando la creación de nuevos materiales de envase.

Para el año 2000 la distribución de los alimentos y su preparación se debieron a la constante innovación de la tecnología de envase, así como nuevas resinas plásticas, materiales de alta barrera y super-alta barrera, envases de espesores muy delgados de todo tipo, la elaboración de películas multicapa, la utilización de las mismas técnicas a mayor velocidad, maquinaria de envase versátil, progreso en la esterilización de alimentos, empaque aséptico, eliminación de oxígeno y materiales flexibles con permeación selectiva.

Las resinas plásticas se encuentran presentes en el mundo, en todos los mercados de consumo, el envase y embalaje representa el segundo campo de aplicación más importante con un 21%, como se describe en la Tabla 1.¹⁰ México es el país de América Latina con mayor impacto en el mercado del plástico,^{11, 12} el cuál representa un 43% del consumo nacional como se muestra la Figura 1.¹³

Tabla 1
Distribución del consumo de Plásticos en el Mercado mundial¹⁰

MERCADO	PARTICIPACIÓN
Construcción	25%
Envase y embalaje	21%
Eléctricos y electrónico	15%
Pinturas y adhesivos	10%
Automotriz	7%
Muebles	5%
Agrícola	5%
Doméstico	3%
Otros	10%

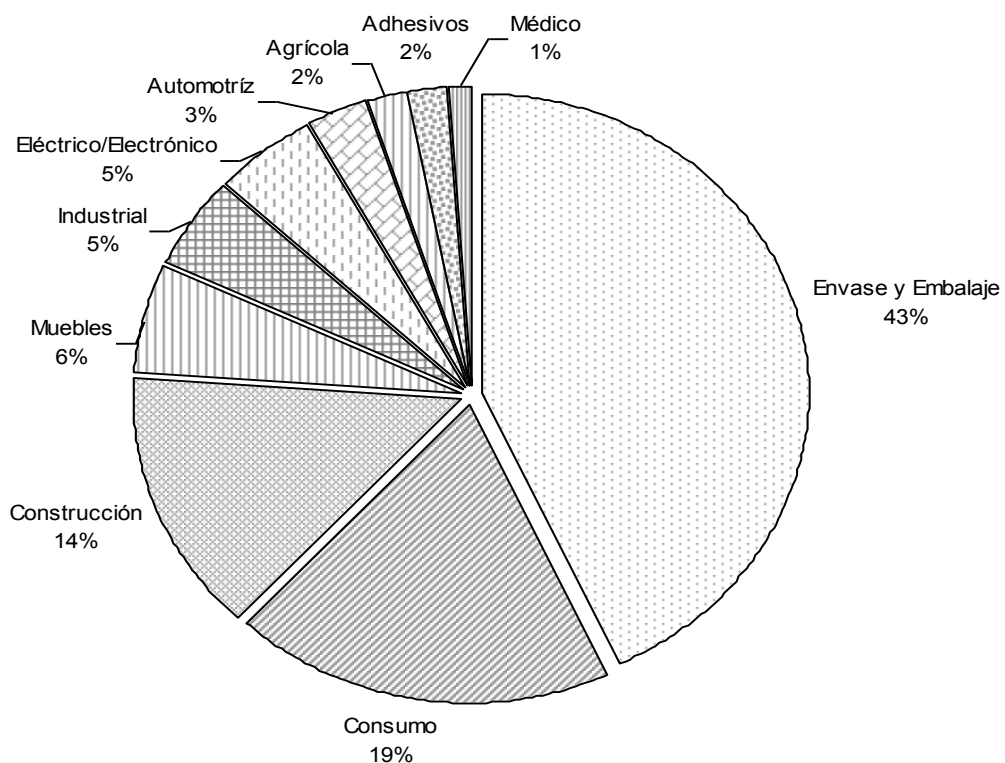


Figura 1. Consumo anual de materiales para fabricación de película en México según datos del Centro Empresarial del Plástico y el Instituto Mexicano del Plástico Industrial (IMPI) del 2004.

Del 43% utilizado para el embalaje y envase, el 27% corresponde a los envases en forma de película, la cual se elabora también de diversos polímeros,

dependiendo del producto que vaya a contener. Los materiales más utilizados para este fin de acuerdo a su demanda son los Polietilenos (82%) y Polipropileno (16%) entre otros (2%), como se muestra en la Figura 2.¹³

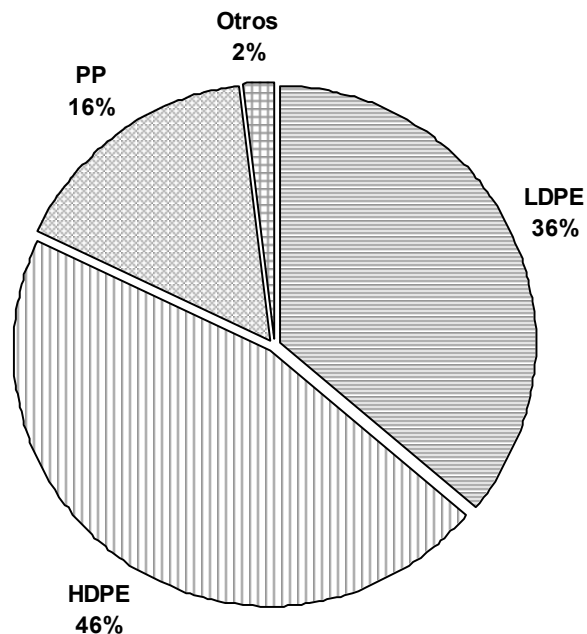


Figura 2. Consumo anual de materiales para fabricación de película en México según datos del Centro Empresarial del Plástico y el Instituto Mexicano del Plástico Industrial (IMPI) del 2004.

El Polietileno de Baja Densidad (LDPE) es el material más usado en el envase de alimentos, debido a sus propiedades químicas y físicas, así como su facilidad de proceso, por tal motivo este proyecto se limita a las bolsas de películas de Polietileno.

Hoy el empaque y embalaje ocupa el 21% de la distribución de consumo mundial del mercado de la industria del envase (como se muestra en la Tabla 1), de éste porcentaje el envase de los alimentos comprende un 60%. Esto se debe a que sin importar la naturaleza del producto, es necesario empacarlo para su envío al destino final. Además el consumidor está siempre abierto a

nuevas ideas cuando éstas proveen alta calidad, selección más amplia e incremento de ventajas. Por tal motivo gran parte de los profesionales en el plástico están aportando innovaciones en este campo, es decir, su evolución asombrosa se debe a la demanda constante del consumidor y el desarrollo de las tecnologías de empackado.²

La importancia del envase en un alimento o medicamento, tanto para el comerciante como para el consumidor, se basa en que éste protege al producto contra las influencias del medio ambiente (humedad, gases, olores, radiación, microorganismos, etc.) y riesgos físicos.¹⁴ Al mismo tiempo el envase ayuda a mantener ciertas características deseables del producto, tales como nutrientes, olor, sabor, forma y estructura. Por tal motivo el envase que se utilice para proteger al producto tiene que cumplir con ciertas propiedades, como la permeabilidad o impermeabilidad a ciertos gases, resistencia química y mecánica y la ausencia de toxicidad del envase hacia el producto.¹⁵

1.2.1 NORMATIVIDAD

Siempre ha existido una gran preocupación por cualquier clase de contaminación en alimentos: física, química o biológica. El empleo de materiales de envasado adecuados que lo protejan es esencial para su conservación, transporte y distribución. Sin embargo, el contacto que existe entre el envase y el alimento introduce la posibilidad de transferir componentes procedentes del envase hacia los alimentos. Con el fin de asegurar que este fenómeno no produzca ningún daño a la salud del consumidor, los materiales plásticos están sometidos a investigación y a las legislaciones específicas.¹⁶

Lo anterior se refuerza con la consideración que aparece en el Código de Ética para el comercio internacional de alimentos (*Codex Alimentarius*), en donde se establece con relación a los envases para alimentos: *“Es cada vez mayor en todo el mundo la preocupación por la inocuidad del envase de los alimentos, su*

*contaminación por el medio, su adulteración, las prácticas comerciales deshonestas en relación con la calidad, cantidad y presentación del sistema de envase – alimento, las pérdidas y desperdicios y, en general, por la mejora de la calidad de los envases para alimentos”.*¹⁵

Existen varias razones por las que se establecen leyes alimentarias:

- Asegurar que el consumidor obtenga por lo que paga.
- Asegurar que un alimento es confiable.

Con el propósito de asegurar, que en la fabricación de los plásticos de uso alimenticio, únicamente se utilicen sustancias inocuas, existen normas y reglamentaciones complejas y detalladas, en donde se describe el control de los materiales plásticos para envases de alimentos. Además, se controlan las sustancias residuales y se restringe la cantidad de dichas sustancias que migran hacia los alimentos. Sin embargo, el análisis de materiales de envase de alimentos y las pruebas de migración constituye áreas especializadas que se encuentran fuera de las normas de calidad de muchos laboratorios de control de alimentos.¹⁷

1.2.1.1 REGULACIONES MEXICANAS

Dentro de la estructura jurídica de México el regular los envases para productos alimentarios, corresponde básicamente a dos Secretarías de Estado, la Secretaría de Salud a través de la Dirección General de Control Sanitario de Bienes y Servicios, y la Secretaría de Economía, que a su vez tiene la representatividad del país ante los organismos de cúpula de normalización (Copart, Codex Alimentarius, ISO, etc.). Además hay otras direcciones paralelas que pueden influir, como la de la Dirección General de Política de Comercio Interior, Desarrollo General de Desarrollo Tecnológico, también de SECOFI e incluso la Dirección General de Prevención y Control de Contaminación Ambiental de SEDUE.¹⁵

En México, se encuentra el Comité Consultivo Nacional de Normalización de Envase y Embalaje, constituido el 3 de marzo de 1972, con el objetivo de elaborar y difundir normas al respecto. La presencia de este Comité es soportada por la Asociación Mexicana de Envase y Embalaje. Actualmente existen aproximadamente 159 Normas Oficiales Mexicanas,¹⁵ que se refieren al etiquetado, transporte y manejo de los productos empacados, pero no existen normas que regulen el uso de los plásticos y sus componentes, en la fabricación de envases para alimentos y medicamentos. No obstante el sector Salud las regula mediante las Normas de la FDA, por lo que es conveniente implementar normas propias del país que regulen su uso dentro del mismo, también es importante dar apoyo a los fabricantes nacionales que requieren exportar sus productos a Estados Unidos de Norteamérica; como por ejemplo alimentos, medicamentos, envases y/o material de envase, ya que deben cumplir con las especificaciones mencionadas por la FDA.⁷ Por ésta razón, se propone en este trabajo la estandarización de las técnicas de evaluación de los plásticos.

Cabe mencionar que en México no existe hasta el momento un comité legislativo específico de envases o materiales para alimentos, lo que genera una gran problemática que debe ser revisada y requiere una dirección específica dentro del cuerpo legislativo de nuestro país.

1.2.1.2 REGULACIONES EN ESTADOS UNIDOS DE NORTEAMERICA

Existe un reglamento denominado *Ley Federal de Alimentos, Medicamentos y Cosméticos (LFAMC)*.¹⁷ La FDA es el máximo nivel de especificaciones, límites de uso y métodos de prueba. Sin embargo, inclusive en el *Codex Alimentarius*, dentro de su programa conjunto con FAO/OMS sobre normas alimentarias no existe hasta el momento un comité específico de envases o materiales de envase para alimentos.⁵

La FDA, en la Sección 21 del “*Code of Federal Regulations*”, en su sección D regula los aditivos directos en alimentos. En la sección F, la parte clasificada con el número 175, regula los aditivos indirectos en alimentos,² ya sea por medio de envases o equipo que puedan afectar al alimento. Esta sección es la más importante para la industria del envase. Dentro de ésta sección se encuentra regulada la mayoría de los componentes de los envases de alimentos, así como los materiales utilizados en la elaboración de los mismos, ya que no todos son útiles para este fin. Las regulaciones mencionadas incluyen pruebas de extracción, para asegurar que la migración de los químicos involucrados en los envases que contienen los alimentos, no exceda los niveles establecidos por la FDA para la seguridad en su uso.^{15, 18}

En las pruebas de extracción se usa la composición final del material de envase. El método analítico empleado debe ser sensible a los límites especificados para las sustancias buscadas. Los datos de extracción pueden ser complejos, sin embargo deben contener la suma de las sustancias simples que pudieran emigrar bajo condiciones estándar y contaminar el alimento.¹⁶ Asimismo, los aditivos utilizados en la fabricación del envase deben estar dentro del reglamento FDA. Posteriormente, la FDA revisa la información toxicológica de los aditivos identificados y declara su uso satisfactorio si cumple con los niveles y características de toxicidad.^{19, 20} Finalmente, emite una regulación para el uso seguro del envase y sólo entonces aprueba su uso.^{1, 3, 21, 22}

El método de extracción simula las condiciones de exposición del envase (tiempo, temperatura y área) y al tipo de alimento que almacena; ya que de esto depende la migración de aditivos del envase al alimento.¹⁶ Es muy importante que los laboratorios de análisis realicen las pruebas de extracción estandarizadas y sigan los controles de calidad que aseguren la confiabilidad de los resultados.^{20, 23}

HIPÓTESIS

La modificación del método de “Determinación de fracciones extraíbles en hexano para películas de polietileno” no altera los valores de porcentaje de extracción, sin embargo puede mejorar y simplificar la metodología así como incrementar el tipo de información recopilada acerca de los extractos obtenidos.

1.3 OBJETIVOS

General

El objetivo principal de este trabajo es mejorar los resultados de extracción, disminuir los tiempos de análisis y estandarizar el método propuesto. De los procedimientos utilizados por la FDA en su volumen 21 inciso 177.1520, para la evaluación de películas de polietileno (PE) que están en contacto con alimentos, en este trabajo se revisa sólo el método de extracción en hexano.

Específicos

1. Identificar los principales factores que influyen en la eficiencia y calidad de la obtención de fracciones extraíbles en hexano para películas de polietileno.
- Realizar extracciones de acuerdo al Método de Prueba descrito por la FDA en su volumen 21 inciso 177.1520, y comparar el Método de evaporación definido por el mismo y un Método propuesto. Así como también determinar la similitud, entre métodos a través de la cuantificación de los extractos y análisis espectroscópico de los mismos.
- Ensayar diferentes volúmenes de extracción (250 mL, 500 mL 750 mL y 1000 mL), utilizando dos métodos de evaporación, uno recomendado por FDA (evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno) y otro propuesto (evaporación rotativa).
- Definir el volumen óptimo de extracción, comparando los resultados del porcentaje de extracto y ambas técnicas de evaporación.

2. Comparar los resultados de extracción y análisis gravimétrico del volumen establecido por la FDA y el volumen óptimo encontrado.
3. Demostrar la posibilidad de estandarizar y mejorar la extracción.
 - Mediante la homogenización de distribución de calor utilizando como herramienta el matraz cilíndrico en lugar del matraz bola.
 - Caracterizar las fracciones extraíbles de polietileno utilizando la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel y Espectroscopia Infrarroja.
4. Demostrar estadísticamente la validez de los resultados aplicando la metodología modificada.
 - Análisis de varianza (ANOVA)
 - Pruebas estadísticas de FISHER

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTO TEÓRICO

En la industria mundial el envase se elabora con diversos materiales como el cartón, aluminio, vidrio, madera; actualmente los más utilizados son los envases de plástico rígido, flexibles, películas plásticas, tapas y adhesivos; envasando en todos ellos una diversa gama de productos.

2.1 TIPOS Y FUNCIONES DE LOS ENVASES PARA ALIMENTOS

En la industria alimenticia se emplean diferentes envases para empacar los alimentos tales como recipientes, botellas, garrafas, vasos, sobres, bolsas, estuches, tapas y películas de diversos materiales. Estos se manufacturan también como elementos de embalaje.

Las características de las películas utilizadas en el envasado difieren considerablemente, puesto que cada plástico tiene diferentes propiedades de permeabilidad a la humedad y a los gases, resistencia, elasticidad, inflamabilidad y resistencia a la penetración de insectos, y muchas de estas características dependen del espesor de la película.

En lo anterior, radica la importancia del envase para el alimento, por lo que se exige que los envases que están en contacto directo con ellos no sean tóxicos o afecten la composición y la calidad del mismo. Los materiales plásticos empleados para empacar o envasar diferentes alimentos deben poseer características con mayores ventajas que los materiales tradicionales,¹⁰ por ejemplo:

- a. Resistencia Física. Es necesario que el material tenga buena resistencia al impacto para evitar que se rompa al caerse y golpearse; resistencia a la compresión para no deformarse fácilmente; ser rígido, con buena resistencia al desgarre para que no se rompa al estirarlo y que además sea flexible. La resistencia y la rigidez de un material polimérico dependen de la densidad del mismo,¹⁵ como se muestra en la Figura 3. La Figura 3A presenta el efecto de la densidad sobre la resistencia ténsil y la Figura 3B el efecto de la densidad sobre la rigidez.

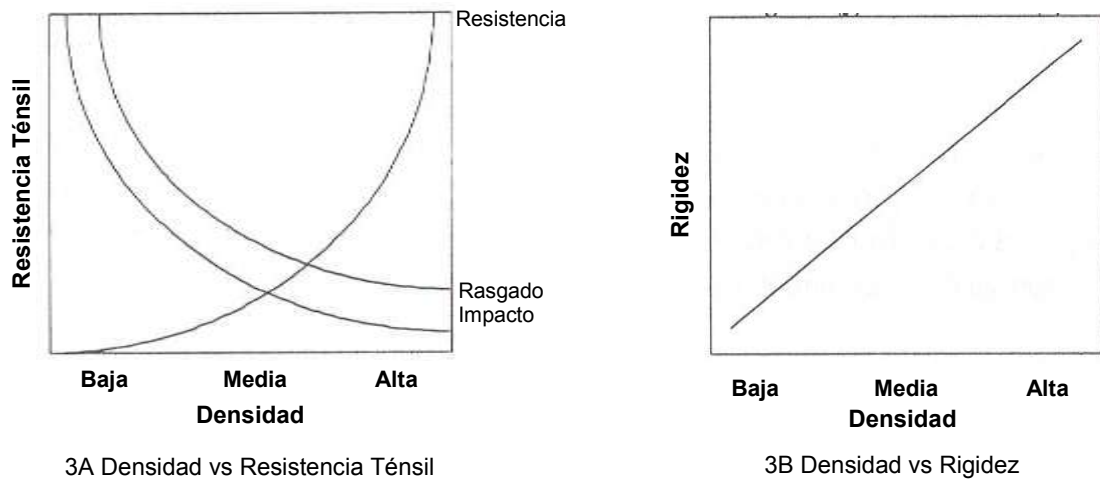


Figura 3. Efecto de la densidad en los polímeros sobre: A-Resistencia Ténsil, B-Rigidez

- b. Propiedades ópticas. Para que el producto sea más atractivo comercialmente se requiere que el material de envase tenga transparencia, brillo, color y resistencia a la luz ultravioleta para evitar la descomposición del plástico.
- c. Resistencia al calor. Se requiere estabilidad térmica si el producto va a ser envasado en caliente, o va a recibir un tratamiento de pasteurización, o requiere una esterilización. Los métodos de esterilización incluyen peróxido de hidrógeno o tratamientos de cocción al vapor, exposición a la luz ultravioleta o radiación gama. La resistencia a la temperatura de un material polimérico depende de la densidad del mismo,¹⁵ a mayor densidad aumenta

su punto de fusión y por lo tanto su resistencia al calor, como se muestra en la Figura 4.

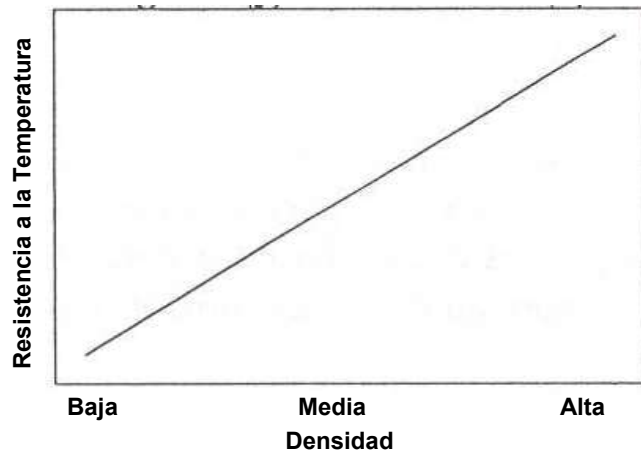


Figura 4. Efecto de la densidad en los polímeros sobre la temperatura.

- d. Permeabilidad. El material de envase debe de impedir el paso de gases como O_2 , CO_2 , N_2 y vapor de agua a través de él. Esto con el fin de aumentar la vida de anaquel como es el caso de los alimentos. La permeabilidad a los gases depende de la densidad del material,¹⁵ como se observa en la Figura 5.

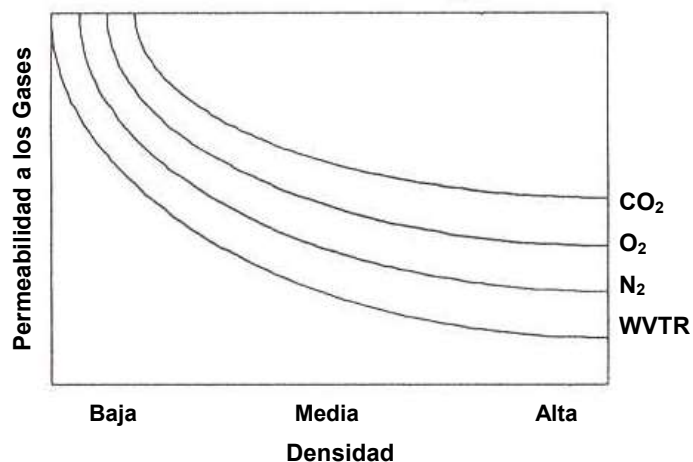


Figura 5. Efecto de la densidad en los polímeros sobre la permeabilidad a los gases: dióxido de carbono (CO_2), oxígeno (O_2), nitrógeno (N_2) y al vapor de agua (WVTR).

- e. Neutralidad. Los envases para alimentos no deben desarrollar aroma o sabor que puedan afectar o alterar el producto.
- f. Costo. Es necesario analizar el precio unitario del material de envase, conjuntamente con la productividad que se tiene al emplear dicho material, tomando en cuenta también su duración al almacenarse, facilidad de transporte y si es posible, su empleo en un sistema automatizado.¹⁰

Mediante la selección correcta de materiales y tecnologías de envasado, se puede mantener la calidad de un producto durante el período de vida útil necesario para la comercialización y consumo. Con el uso generalizado de envases y el desarrollo de técnicas modernas de protección y comercialización, se ha hecho posible el consumo de cualquier tipo de alimento sin limitaciones de estación o distancia y a un bajo costo.¹

2.1.1 La importancia del envase en la industria alimenticia

Los envases han evolucionado mucho debido a factores sociales como el crecimiento de la población, la urbanización, la necesidad de reducir el deterioro ambiental y pérdida de alimentos, la internacionalización del comercio, así como un mayor conocimiento y preocupación sobre la higiene alimenticia.

Cuando los empresarios desarrollan un sistema de envase consideran el tipo de alimento que será contenido dentro de ellos (ácidos fuertes o débiles, alcohol o grasas), características del producto (naturaleza y composición), sensibilidad a los factores atmosféricos (la susceptibilidad del alimento a la luz, oxígeno, humedad y temperatura), posibles interacciones envase-producto, la protección física necesaria, y la visibilidad del producto deseada, la temperatura necesaria durante la esterilización, el tamaño del contenedor y el tipo de proceso al cual será sometido por el consumidor en casa. Se incluyen además otras

consideraciones como el costo y la facilidad del material para empaque, el costo de transportación del producto final, los materiales disponibles, reciclado e impacto ambiental, tipo de consumidor y su actitud con respecto al envase y la vida útil del mismo.²⁴

2.1.2 Funciones del envase

En el caso del alimento, el envase forma una verdadera barrera entre el producto y el medio ambiente, evitando la entrada de elementos contaminantes y oxidantes del exterior así como la pérdida de sus elementos nutricionales y sus propiedades organolépticas o sensoriales tales como el aroma, sabor y apariencia.¹ Estos factores generalmente cambian las características sensoriales del producto, disminuyendo su valor nutritivo y algunas veces generando sustancias tóxicas.¹³

Las principales funciones del envase de los alimentos son las siguientes:

- a. Protección. La función primordial del envase es la protección contra daños y degradaciones, así como contaminaciones ó pérdidas. Se requiere evitar el contacto directo del producto con polvo, partículas extrañas y microorganismos, consiguiendo que tenga una mayor higiene.
- b. Subdivisión de volumen o masa. Tener comodidad en el manejo del producto, que el transporte sea más fácil y seguro, disminución de rechazos debido a que se puede separar productos dañados evitando mayor desperdicio de producto, por consiguiente disminuir costos, así como facilitar la medición de cantidades.
- a. Contención. El producto tiene que llegar intacto al consumidor, sin daños en su envase y sin contaminación.
- b. Identificación e información. En el exterior del envase se da a conocer cuál es el producto en su contenido, información de procedencia, peso, número de lote, destino y caducidad del alimento, así como la publicidad de venta.

- c. Funcionalidad. No es primordial de empackado o envasado, pero también es importante la facilidad de apertura, la capacidad de distribución, evitar el desperdicio de alimento y tenga sea eficiente para el uso del producto.

2.1.3 Interacciones envase-producto

El contacto de los alimentos con los envases provoca dos clases de alteraciones en los primeros: ¹³

Biológicas: procesos metabólicos de los alimentos mediante la acción de sus enzimas naturales o por la acción de microorganismos y,

Abióticas: aquellas alteraciones que cambian las características físicas del producto como son: la hidratación, desecación, cristalización o cambios de tipo químico, como reacciones de oxidación e hidrólisis.

Las películas de plástico normalmente se utilizan en conjunto con otros productos y su riesgo a la salud se encuentra en el sistema en su totalidad, por lo que es importante considerar las dos formas de riesgo: directa e indirecta.⁴

Directa: ya sea por ingestión accidental o por asfixia.

Indirecta: La forma indirecta incluye una interacción entre la película y el producto. Conviene tomar en cuenta las interacciones de acuerdo a los principales factores físicos que influyen en las mismas: microorganismos, macroorganismos (insectos y roedores), radiación, migración, gas y vapor.

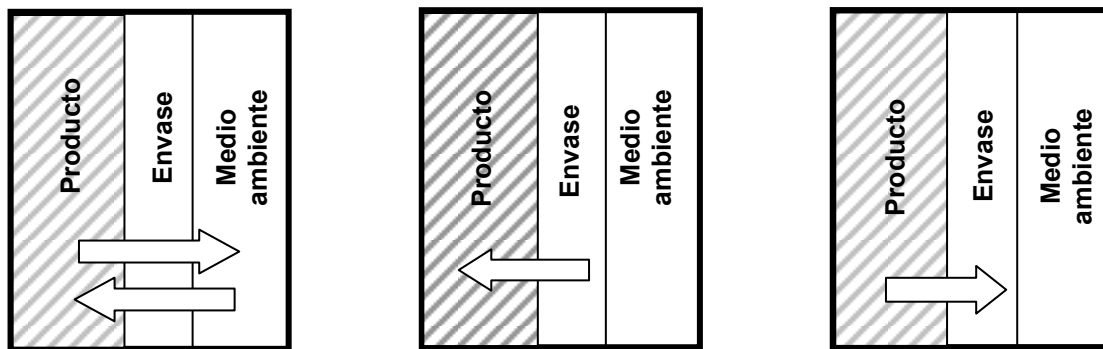
Los principales componentes del sistema envase-producto que participan de alguna forma en las diferentes interacciones, cuando el producto ha sido envasado, se resumen en la Tabla 2.⁴

Tabla 2
Los diferentes componentes de sistema envase-alimento
importantes para las interacciones ⁴

Comestibles	Plásticos	Ambiente
<ul style="list-style-type: none"> • Componentes no volátiles • Componentes volátiles 	<ul style="list-style-type: none"> • Polímero base • Componentes volátiles • Aditivos • Residuos reactivos 	<ul style="list-style-type: none"> • Vapor • Gases • Componentes olorosos • Microorganismos • Macroorganismos • Radiación

Los procesos o fenómenos de transporte de masa que ocurren durante la conservación de productos alimenticios envasados, resultan de relaciones complejas: producto alimenticio/material de envase/medio-ambiente.²⁵ La calidad y la vida útil del alimento van a depender de éstas interacciones, que pueden ser clasificadas en tres tipos: permeación, absorción y migración. Las interacciones envase-producto-medio ambiente se presentan en la Figura 6.¹⁵

- a. Permeación. Se define como la relación atmósfera externa/envase/atmósfera interna. En la Figura 6A se presentan aquellas interacciones donde el envase permite el paso a través de él de los elementos del medio ambiente al producto y del producto al medio ambiente.
- b. Migración. Se trata del contacto alimento/envase. En la Figura 6B se presentan las interacciones en las cuales algunos elementos del envase pasan al producto, dependiendo del tipo de material de envase utilizado.
- c. Absorción. En la Figura 6C se presentan las interacciones donde el producto altera o ataca al envase.



6A. Permeación

6B. Migración

6C. Absorción

Figura 6. Presentación esquemática de los procesos de: A-Permeación, B-Migración, C-Absorción, en interacciones alimento-envase-medio ambiente.¹⁵

Los procesos más importantes para el análisis que se realiza en este trabajo son los de permeación y migración. Los plásticos son los materiales de envase dónde se presenta el mayor problema de migración, así como de flujo o paso de material del interior hacia el exterior y del exterior a través de la pared del envase.²⁶ Estos fenómenos dependen de varios factores como el tiempo de exposición, área, temperatura y tipo de alimento. Para explicar la permeación se aplican las leyes de difusión a los fluidos (gas, vapores y líquidos) así como a los sólidos.²⁵

La ecuación más comúnmente utilizada, es la de la 1ª Ley de Fick, (1) la cual define que cuando en un sistema multicomponente hay un gradiente de concentraciones, se origina un flujo irreversible de materia, de las concentraciones mayores (componente A) hacia las menores (componente B). A este flujo se le llama difusión.^{27, 28}

$$J = D * \frac{\Delta c}{\delta} \quad (1)$$

Dónde:

J = Flujo de difusión del componente A al componente B en $\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$

D = Coeficiente de difusión del soluto en cm^2s^{-1}

Δc = es la diferencia de concentraciones molares entre A y B

δ = espesor de la membrana

Los componentes del envase, pueden migrar hacia la pared del mismo y entrar en contacto con el alimento impartiendo sabores y olores no deseados. Este fenómeno se presenta particularmente en los plásticos, debido a la movilidad de ciertos compuestos utilizados en los procesos de polimerización y en la formación de envases o películas, como monómeros y aditivos presentes en las materias primas plásticas.²⁵

Estas migraciones además de impartir olor y sabor a los productos, ponen en riesgo la salud del consumidor, ya que algunos de los elementos son considerados cancerígenos cuando exceden cierto nivel en los plásticos. En el caso de los monómeros residuales los más conocidos se presentan en envases de polietileno, donde el etileno transfiere un olor y sabor a los productos.²⁶ El reparto de una sustancia entre dos fases está relacionada a través de una constante denominada coeficiente de difusión (K_d) definida por:

$$K_d = \frac{C_e}{C_a} \quad (2)$$

donde C_e y C_a corresponden a la concentración del producto migrante (aditivos, monómeros, etc.) en el empaque y en el alimento respectivamente.

La mayoría de los alimentos que ahora se empacan en contenedores son usados directamente para calentarlos o cocinarlos, promoviendo la migración de sustancias hacia los alimentos.¹⁶ Debido a que la migración depende por un lado, del material del cuál está elaborado el envase y por otra parte de la

naturaleza del medio de contacto, los materiales se agrupan en tres clases:²⁵

Clase 1: materiales donde la migración es nula ó cuando menos despreciable.

Clase 2: materiales dónde está presente cierto grado de migración, independientemente del producto envasado.

Clase 3: materiales donde la migración depende de los productos.

Por lo anterior, no se debe olvidar la compatibilidad que existe entre el envase y el producto, ya que esto está íntimamente relacionado con los aspectos legales de calidad, que tienen que ver con la seguridad de los envases para uso alimentario.

2.2 COMPOSICIÓN DE LOS PLÁSTICOS

Los plásticos son materias primas naturales o sintéticas. Se sintetizan mediante reacciones de polimerización partiendo de sustancias orgánicas simples llamadas monómeros, las cuales se repiten “n” veces a lo largo de una cadena para obtener macromoléculas de peso molecular elevado, de aquí su nombre Macromoléculas o Polímeros: Poli = muchos, mero = igual; obteniendo así las resinas sintéticas. Para moldear los plásticos se utiliza en forma combinada el calor y presión, aunque ciertos plásticos se les dan forma solo con calor, con presión o por vaciado.²⁹

2.3 MATERIALES UTILIZADOS PARA EL ENVASE DE ALIMENTOS

En el mercado existe una gran variedad de resinas sintéticas en la elaboración de envases para alimentos, los materiales de envase son seleccionados de acuerdo a las características del producto, así como las condiciones de su entorno a los que sean expuestos. Los materiales más empleados actualmente en la industria del plástico para este fin se enlistan en la Tabla 3.^{30, 31}

Tabla 3
Materiales más empleados en la elaboración de envases de alimentos

Material	Abreviatura	Unidad monómerica
Polietileno	PE	$-(CH_2 - CH_2)-$
Polipropileno	PP	$-(CH_2CH_3-CH_2)-$
Poli cloruro de vinilo Plastificado	PVC	$\left[\begin{array}{c} CH_2 - CH \\ \\ Cl \end{array} \right]_n$
Polietilen tereftalato	PET	$\left(\begin{array}{c} O \\ \\ C - C_6H_4 - C \\ \\ O \end{array} \right)_n$
Polimetil pentano	PMP	$\left[\begin{array}{c} CH_2 - CH \\ \\ CH - CHCH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_n$
Poliamidas	NYLON	$\left[NH-(CH_2)_5-CO \right]_n$

- a. Celofán. Fue la primera película comercial empleada en gran volumen. Se obtiene a partir de la pulpa de celulosa, ésta es disuelta en NaOH, y colocada en un baño de sal ácida para producir filamentos de celulosa regenerada. Sé extruye a través de un dado plano y se coagula en un baño con ácido y varias sales para regenerar la celulosa en forma de película, a ésta se le puede recubrir con varias sustancias para producir las distintas variedades de celofán. El celofán se ha usado mucho para envolver dulces y otros alimentos.
- b. Polietileno (PE). Existen varios tipos de PE en base a su densidad:
- **El PE de baja densidad (LDPE)**. En piezas sólidas es un material blando y translúcido, con resistencia a la elongación; en película presenta buena transparencia y resistencia ténsil, alta resistencia a la elongación, buena barrera contra la humedad, pero es muy permeable al

oxígeno y otros gases; una de sus grandes ventajas es su sellabilidad por el calor y es el material más económico en el mercado.

- ***El PE de alta densidad (HDPE).*** En piezas sólidas es rígido y opaco, con poco brillo, es más resistente que el LDPE y mejor barrera contra la humedad aunque también presenta una barrera pobre a gases. En película es fácilmente rasgable y rígido, es resistente a la humedad, gases, ácidos, bases, disolventes y a las grasas y aceites. Tiene alta resistencia a la acumulación de cargas estáticas. Aunque es permeable al oxígeno, lo es en menor grado que el LDPE.
 - ***Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).*** Se emplea para elaborar película, altamente elongable y utilizado como sello en presencia de grasas.
- c. Polipropileno (PP). Es más rígido, más resistente y más ligero que los PE's pero tiene pobre permeabilidad a la humedad y los gases, aunque mejor resistencia a las grasas. También resiste temperaturas más altas que los PE's. En película es un material altamente transparente, de alta resistencia a la punción y baja resistencia al rasgado.

Los polietilenos y el polipropileno, (ambos también llamados poliolefinas) presentan importantes diferencias físicas como las mencionadas anteriormente, así como en sus propiedades químicas, lo cual se ve reflejado principalmente en sus densidades y puntos de fusión como se aprecia en los perfiles de fusión mostrados en la Figura 7.

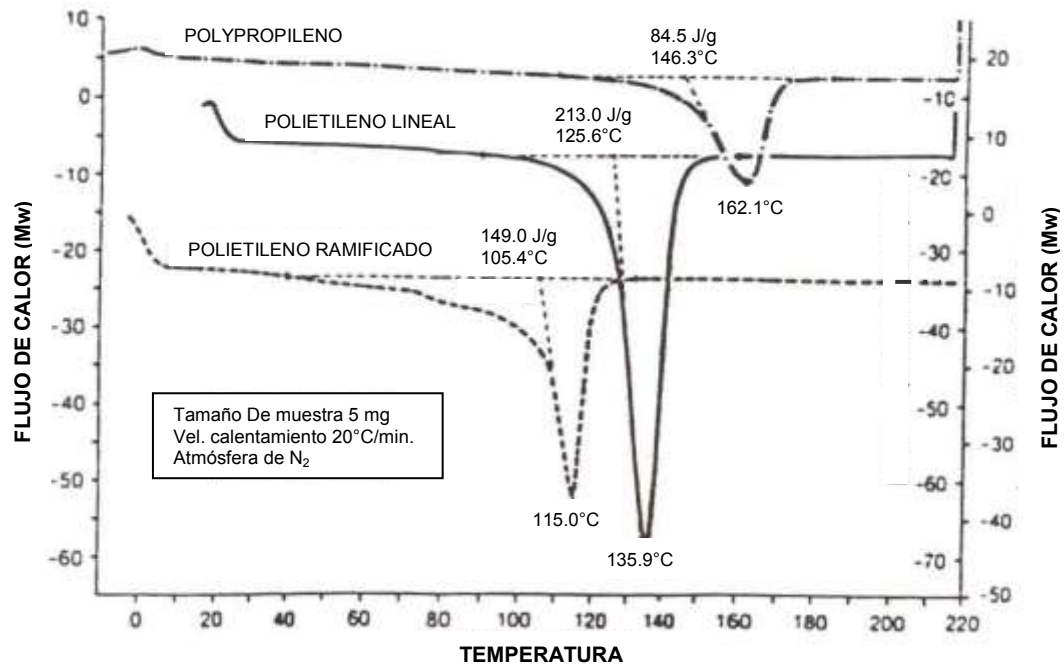


Figura 7. Perfiles de Fusión de las Poliolefinas: Polietileno ramificado, 115.0°C, Polietileno lineal 135.9°C y el Polipropileno 162.1°C.

- d. Policloruro de Vinilo (PVC) Plastificado. Produce buenas películas, especialmente en copolímeros con acetato de vinilo. Éstas se encogen al ser calentadas y son muy útiles para envoltura. Las películas de PVC-acetato son muy superiores a las de PE ó de PP como barreras contra el oxígeno, pero son más permeables a la humedad. Altamente transparente y con brillo, sin embargo quebradizas.
- e. Polietilen tereftalato (PET). Tiene excelente durabilidad, resistencia ténsil, resistencia a la degradación y rasgado, buena barrera a los gases y humedad. Altamente brillante y transparente. Con películas de PET metalizado se fabrican bolsas para café y botanas. Tiene gran uso en bebidas carbonatadas y agua purificada.
- f. Polimetil pentano. polímero de ingeniería que presenta excelentes propiedades eléctricas y resistencia al calor, aceites y químicos, así como

transparencia y fácil procesado. Sus aplicaciones son amplias, instrumentos médicos, productos en contacto con alimentos, materiales industriales, piezas electrónicas y aplicaciones eléctricas, asimismo materiales aislantes eléctricos. Sus limitantes son: baja rigidez, poca resistencia al impacto a bajas temperaturas, se humedece fácilmente, baja resistencia a disolventes hidrogenados y mala barrera a los gases.³²

- g. Poliamidas. Los Nylons son excelentes barreras contra el oxígeno específicamente el Nylon 11 y 12, que además sellan a menor temperatura que el nylon 6. El nylon 6,6 no se usa por su alta temperatura de sellado.
- h. Películas coextruídas. Películas compuestas de la unión de varias películas de diferentes polímeros (multicapa), donde cada una de ellas mantiene sus propiedades mecánicas y de barrera, las cuales son aportadas al envase final; por ejemplo una multicapa de PE-Nylon-PE.

2.4 LA PERMEACIÓN A LOS GASES EN EL ENVASE PARA ALIMENTOS

En el envasado de alimentos se utilizan polímeros de alta barrera al oxígeno para prevenir la transferencia de casi todo el oxígeno. Estos materiales incluyen el alcohol poli vinílico (EvOH), poli cloruro de vinilo (PVC), acrilonitrilo, polietilen tereftalato (PET) y Nylon.

La permeación al oxígeno y el vapor de agua, son componentes importantes a evaluar en las películas utilizadas en el envase de alimentos. La mayoría de los efectos del oxígeno están en la aceleración o la iniciación del proceso de descomposición, los cuales promueven la rancidez y el deterioro del valor nutritivo. La entrada de vapor de agua puede llevar a una pérdida de calor, en especial en los alimentos secos o en aquellos que dependan de la sequedad para su calidad.⁴ El mayor riesgo es proporcionar un medio para el desarrollo

de microorganismos. La permeabilidad necesaria de una película a los gases, depende del tipo de alimento que va a contener, de la vida de anaquel requerida, la temperatura, etc.¹³

La mayoría de los materiales para envase de alimentos son considerados como “altas barreras” que incluyen varios tipos de resinas. Los polímeros estructurales tales como el polietileno (PE) y el polipropileno (PP) proveen propiedades mecánicas (fuerza, rigidez, resistencia a la abrasión) a bajo costo, además de tener baja resistencia a la fricción y a la maleabilidad (del producto terminado) pero son “bajas barreras” a los gases. Los polímeros tales como el Poli cloruro de vinilo (PVC), Nylon y el alcohol etilen vinílico (EVOH) proveen protección a la transferencia de gases, sabores y olores.

Buscando mejorar las características del envase de película simple (monocapa) y la conservación de su contenido, los envases plásticos son fabricados actualmente con películas de diferentes polímeros. En las películas coextruídas, cada capa contribuye con alguna propiedad a la estructura del envase.²⁴ Se tiene una película con mejores propiedades para el envasado de alimentos, pero de fabricación más costosa y elaborada que los envases simples anteriormente utilizados.

A pesar del costo, la coextrusión es el área de mayor futuro en el desarrollo de nuevos materiales para envoltura de alimentos, junto con el proceso de laminación en el que se combinan películas plásticas con hojas de aluminio, papel o cartón. Para obtener una película para envase de alimentos, con poca permeabilidad al oxígeno o vapor se continúa utilizando el PE y el PP, pero se coextruye la película multicapa por ejemplo con Nylon, para mejorar la resistencia del envase a la maleabilidad y fricción del producto empacado.

La estructura de las resinas barrera y de unión genera sellado seguro en envases flexibles. Actualmente la estructura básica de las películas multicapas

(con 5, 7 o 9 capas) es comúnmente simétrica, compuesta de la siguiente forma: Poliolefina/capa de unión/poli alcohol vinílico (EVOH) o Nylon para barrera/ capa de unión/Poliolefina.⁴

Ningún plástico ofrece una protección total, pero los efectos de barrera de las películas plásticas son bastante altos. Las características como barrera a los gases de algunos materiales se presentan de forma general en la Tabla 4.⁴

Tabla 4
Características físicas de algunas películas como barrera a los gases ⁴

Barrera alta	Barrera baja
<ul style="list-style-type: none"> • Película gruesa • Superficie lisa • Película coherente • Dura y resistente a raspaduras <p>Ejemplos:</p> <p style="padding-left: 40px;">Poliamidas Poli carbonatos HDPE PP PET PVC no plastificado</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Película delgada • Superficie rugosa • Película con perforaciones • Suave y de rápido desgaste <p>Ejemplos:</p> <p style="padding-left: 40px;">Poli estireno LDPE PVC plastificado PMMA</p>

Sin embargo ya se ha mencionado anteriormente que el polímero más utilizado, ya sea solo o en coextrusión es el polietileno, debido a su nobleza en su estructura y por consiguiente su nula reactividad con el alimento que vaya a contener, además de las propiedades antes mencionadas. Cabe señalar además que el polietileno es un material aceptado por la FDA para estar en contacto con alimentos.¹⁸ Debido a su importancia en el envase para alimento se revisa más adelante sus características de manera particular.

2.5 EL POLIETILENO

Los polietilenos son muy utilizados, debido a sus propiedades físicas, químicas y térmicas; fácil fabricación, bajo costo, lo que ha contribuido a su importancia mundial como material comercial. Son resinas termoplásticas fabricadas por procesos de alta y baja presión usando varios sistemas de catálisis. Como resultado se tienen varios tipos de polímero, baja densidad (LDPE), lineal de baja densidad (LLDPE), alta densidad (HDPE) y alta densidad catalizado con metallocenos (HDPE_m), cada uno con diferentes comportamientos y características de desempeño. Las diferencias estructurales en las moléculas de los polietilenos se muestran en la Figura 8.³²

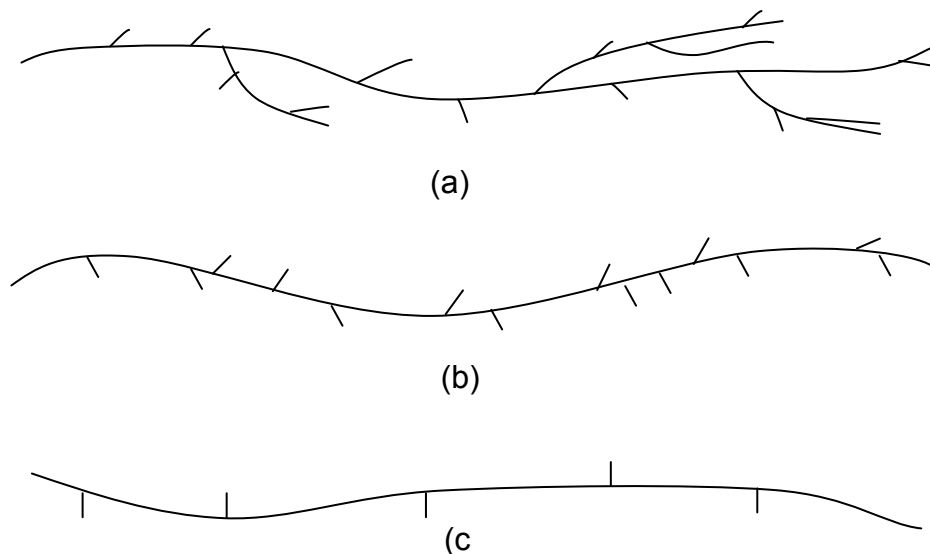


Figura 8. Diferencias estructurales en las moléculas de LDPE (a), LLDPE (b) y HDPE (c).³²

Los polietilenos son termoplásticos muy versátiles y por tanto con muchas áreas de aplicación, particularmente en películas y moldeo por inyección. Cada uso final requiere condiciones balanceadas entre las variables, las más importantes de estas variables son: densidad, índice de fluidez o peso molecular (PM), distribución de peso molecular (DPM) y ramificación. Los efectos de la ramificación de la cadena son muy importantes para entender la naturaleza del

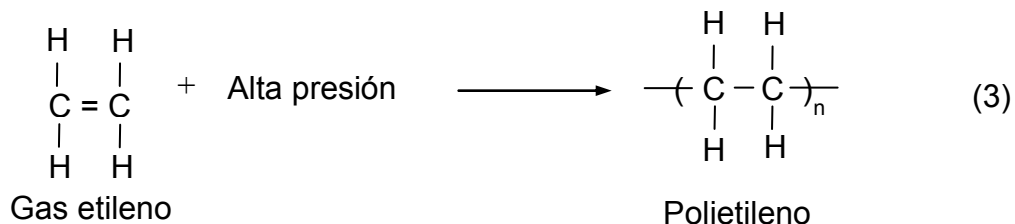
polietileno. Se requiere un balance adecuado de estas propiedades para determinar la mejor selección para una aplicación particular.³²

El LDPE es el material más ampliamente usado en aplicaciones de envase, debido a su excelente facilidad de proceso, excelentes propiedades ópticas y flexibilidad. Estas propiedades permiten las aplicaciones comerciales de la película ya que se logra un excelente grado de fuerza mecánica con un espesor muy pequeño, lo que representa una ventaja comercial.

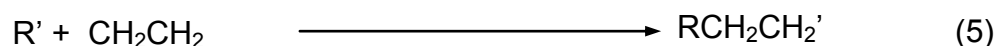
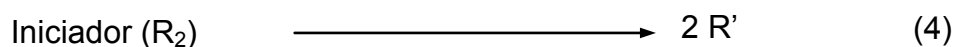
El LLDPE intenta aprovechar las mejores características del LDPE y HDPE, logrando propiedades físicas óptimas en el uso final de la película.

2.5.1 Polietileno de Baja Densidad (LDPE) ³²

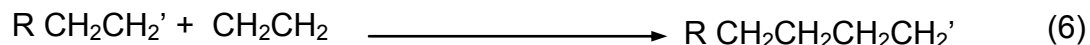
El mecanismo de formación de LDPE comprende la polimerización de radicales libres de etileno a alta presión y alta temperatura, para formar moléculas de polietileno, de acuerdo a la ecuación 3.



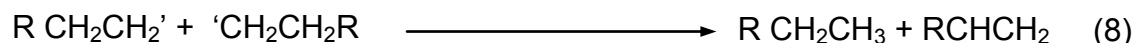
Polimerización: La polimerización involucra tres pasos básicos: iniciación, propagación y terminación. La iniciación requiere un iniciador, usualmente peróxido, que térmicamente se descompone en radicales libres (ecuación 4), los cuales reaccionan con el etileno (ecuación 5).



La propagación ocurre mientras continúa la reacción en cadena (ecuación 6):

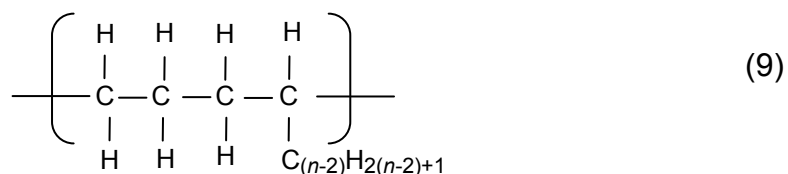


La terminación de un crecimiento de cadena ocurre cuando dos grupos de radicales libres se combinan (ecuación 7), o cuando un radical hidrógeno se transfiere de una cadena a otra (ecuación 8):



2.5.2 Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE) ³²

El polietileno de baja densidad se describe como un copolímero de etileno/ α olefinas teniendo una estructura molecular lineal. Una representación general de la molécula es la ilustrada en la ecuación 9.



Dónde n significa el número de carbonos del monómero usado para producir la resina. Los monómeros más comúnmente usados son el buteno, hexeno y octeno. Las resinas de LLDPE son de pesos moleculares de 10,000-100,000 y varios grados de cristalinidad.

Polimerización: El proceso de formación requiere de la polimerización del etileno y unión de monómero (α -olefina) bajo las condiciones de catálisis de tipo Ziegler-Natta.

2.5.3 Polietileno de Alta Densidad (HDPE) ³²

El HDPE es un homopolímero para el cual el rango de densidad está definido en 0.95-0.97 g/cm³, dependiendo del proceso de fabricación. En algunas ocasiones la densidad se reduce en el proceso de fabricación por un monómero adicionado al reactor, los monómeros típicos utilizados con el etileno en HDPE son el polipropileno, buteno, hexeno y octeno.

Las diferencias entre los distintos tipos de polietilenos: el LDPE, HDPE y LLDPE se muestran en la Tabla 5.³²

Tabla 5
Principales diferencias entre el LDPE, HDPE y LLDPE ³²

Material	Características	Propiedades	Aplicaciones	Ventajas y desventajas
LDPE	<p>Es un polímero termoplástico de una cadena larga altamente ramificada. Densidad: 0.915-0.94 g/cm³ PM: mayor a 4×10^6.</p> <p>Es posible obtener polietileno de mediana densidad (MDPE) con una densidad de 0.933 g/cm³.</p>	<p>Rango de fusión con un pico de punto de fusión en (106-112°C). Un punto de fusión relativamente bajo y un rango de fusión ancho característico del LDPE, lo cual permite operaciones de sellado en caliente. Con una temperatura de transición vítrea (Tg) por debajo de la temperatura ambiente, teniendo un material de naturaleza flexible. Las propiedades ambientales están sujetas por la degradación UV y térmica. Sin embargo, los aditivos pueden alargar su tiempo de vida por varios años.</p>	<p>En envases de cartón con recubierta de LDPE en cartones para leche, así como muchas otras aplicaciones en envase de alimentos como bolsas para pan, sándwich y ropa.</p> <p>Recipientes moldeados por soplado: para leche y químicos. Los artículos moldeados por inyección incluyen recipientes para lavavajillas, tapas para latas, juguetes, cubetas y muchos otros usos.</p>	<p>Tienen buen balance de propiedades mecánicas y ópticas de fácil proceso y bajo costo. Puede ser fabricado por diferentes métodos para el amplio rango de aplicaciones, por tanto uno de los plásticos de mayor volumen industrial en el mundo, en comparación con otros polímeros de mejores propiedades específicas pero alto costo, además de las limitaciones de proceso o deficiencias en propiedades específicas.</p> <p>No es conveniente para aplicaciones que requieren rigidez extrema, propiedades de buena barrera a los gases, notable resistencia a la tensión o alta resistencia a la temperatura. Existen muchas versiones de la resina modificadas que contienen aditivos para la iniciación de la reacción lo mismo que antibloqueantes, antioxidantes, estabilizadores a la luz UV, etc.</p>
HDPE	<p>Es resistente, duro, material termoplástico consistiendo de una cadena principal lineal con pequeñas ramificaciones. Las propiedades en la fase de fusión y en la parte del proceso son función del peso molecular, distribución del peso molecular (MWD) y la densidad de la resina. La longitud y la posición de las ramificaciones también afectan las propiedades del producto; estas son controladas en el proceso en gran parte por el monómero usado. Por lo tanto existen de varios tipos, con diferentes rango de índice de fluidez y densidad</p>	<p>Extremadamente versátil, bajo costo del polímero y se adapta a muchas técnicas de fabricación. Resistente, químicamente inerte, resistente a solventes, ácidos y alcalinos, posee buenas características dieléctricas y propiedades de barrera a la humedad. La densidad tiene efecto sobre la flexibilidad, permeabilidad, fuerza ténsil y resistencia química y al calor. Se puede pigmentar y estabilizar a la luz UV directamente por medios convencionales de fabricación.</p>	<p>Muchas áreas de aplicación, incluyendo películas y recubrimientos, artículos moldeados y extruídos. Las películas de LLDPE son muy usados en aplicaciones de envase por sus propiedades de fuerza de impresión y sellado en calor.</p>	<p>Las ventajas y desventajas de los materiales de LLDPE dependen de sus aplicaciones para las cuales se elija.</p>
LLDPE	<p>Es particularmente cristalino, un material termoplástico parcialmente amorfo. El grado de cristalinidad depende del peso molecular, la cantidad de monómero presente el tratamiento de calor dado. La cristalinidad varía por la velocidad de enfriamiento del molde; enfriamientos lentos favorecen el crecimiento de cristales.</p>	<p>Las propiedades de fuerza a la tensión, rigidez, resistencia al deslizamiento, impermeabilidad al agua, resistencia a la abrasión, incremento a la dureza, aumentan al incrementar la densidad.</p>	<p>Muchas aplicaciones en el uso de empaque de alimentos porque éste provee excelentes propiedades de barrera a la humedad. Sin embargo, el uso de LLDPE, al igual que todos los polietilenos, se limita para el empaque de alimentos que no requieren una barrera al oxígeno. Debido a su resistencia química, se usa para empaque productos de uso doméstico.</p>	<p>Sus buenas propiedades de barrera a la humedad, benefician en muchas aplicaciones del envase de alimentos, buena rigidez, inerte química relativa y buena estabilidad sobre un rango de temperatura de -38°C a 316°C.</p> <p>Desventajas: Velocidad relativamente alta a la transmisión de gases por lo que no se puede utilizar por sí solo para empaque que requieran protección al oxígeno, a altas temperaturas se puede degradar si no se adiciona un antioxidante a la resina.</p>

2.6 LOS ADITIVOS EN LA ELABORACIÓN DE ENVASES.

Legalmente, de acuerdo a la FDA, la palabra aditivo se refiere a *“sustancias las cuales por su uso intentado pueda directa o indirectamente volverse un componente del alimento, o las cuales puedan de alguna manera afectar las características del alimento”*. Esta definición incluye cualquier sustancia usada en la producción, tratamiento, envasado, transporte o almacenamiento de los alimentos. Si se agrega una sustancia a un alimento con propósito específico, esta es considerada un aditivo directo.³³ Los aditivos indirectos de alimentos, son aquellos que se convierten en parte de alimento mismo aunque en cantidades insignificantes, como consecuencia de la manipulación, envase o almacenamiento, por ejemplo diminutas cantidades de los envases pueden llegar a mezclarse con los alimentos durante el almacenamiento.¹⁶

Los aditivos en los plásticos para envase de alimentos tienen funciones especiales y pueden estar presentes en pequeñas cantidades del 1 o 2%.³⁴ Son materiales inorgánicos y orgánicos, que incorporados a los plásticos antes o durante su transformación, modifican sus propiedades: facilitan la transformación, mejoran su presentación, alargan la vida útil del mismo, frenan el ataque de factores físico-químicos y crean nuevas aplicaciones.³¹

En ocasiones la manufactura de los plásticos se realiza sin la adición de plastificantes, sin embargo, en muchas ocasiones los plásticos se modifican por la adición de plastificantes, rellenos, colorantes y pigmentos para proporcionarles las propiedades deseadas para usos comerciales y para su tratamiento.

Para seleccionar el tipo de aditivo adecuado y la cantidad a usar, es necesario determinar las características y propiedades del plástico que se requieren, tanto por el transformador como por el usuario final, debido a que cada polímero tiene su

propio comportamiento.³¹ La clasificación de los aditivos de acuerdo a la forma en que actúan en el polímero se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6
Clasificación de los aditivos de acuerdo a la forma en que actúan en el polímero ³¹

Tipo de aditivo	Función	Ejemplos
Proceso	Protegen al polímero de los efectos de temperatura, así como de los cambios físicos y químicos durante su producción, favoreciendo su transformación	Antioxidantes, Lubricantes, Estabilizadores al calor, Agentes deslizantes, Modificadores de flujo, Modificadores de Viscosidad
Funcionales	Diferentes sustancias que al incorporarse a los plásticos durante su transformación los protegen de factores externos durante su vida útil, además de que mejora su apariencia física a través del color y texturas.	Existen alrededor de 38 tipos: Plastificantes, Modificadores de impacto, Agentes antibloqueo y antiestáticos, Absorbentes de luz UV, Agentes nucleantes, etc.

Los aditivos más utilizados en la elaboración de envases para alimentos son citados en Tabla 7.

Tabla 7
Aditivos más importantes en la industria de envases para alimentos ³¹

Aditivo	Propiedad
Estabilizadores	Se añaden para aumentar la resistencia a alguna fuerza degradante del medio ambiente, como el calor y la luz UV.
Lubricantes	Facilitan el procesado de los plásticos, mejorando las propiedades de flujo y reduce la adherencia del material fundido a la maquinara.
Negro de Humo	Como protección a luz UV, antiestático o colorante, tiene efecto reforzante
Fibra de vidrio	Se usa para mejorar la rigidez
Hule	Se aplica para reducir fragilidad
Antioxidantes	Dan estabilidad al polímero ante agentes oxidantes
Modificadores de superficie	Modifican propiedades de superficie tales como facilidad de impresión, adhesividad, fricción, etc.
Plastificantes	Pueden bajar el punto de fusión del plástico para facilitar el proceso dando flexibilidad, disminuye la rigidez, mejorando aspecto y brillo de las superficies, reducen la capacidad de cargarse electrostáticamente, la fricción y bajan la temperatura de transición vítrea (Tg).
Catalizadores y agentes de nucleación	Se adicionan en la reacción de formación del polímero.

Los antioxidantes son los aditivos más utilizados durante el proceso de fabricación del polietileno, para evitar su degradación. Esta es debida a la temperatura y fotodegradación que generan la formación de cetonas y ácidos carboxílicos en el material. Los grupos funcionales son causados por la presencia de residuos de catalizadores agregados durante su fabricación, proceso y almacenamiento. Los antioxidantes más utilizados son del tipo fenólico. En el LDPE generalmente se añade de antioxidantes fenólicos en pequeñas cantidades entre 0.01 y 0.03%.³¹

Todos los aditivos en el alimento y en el envasado de los mismos están regulados cuidadosamente por las autoridades federales de Estados Unidos de Norteamérica y numerosas organizaciones internacionales, que se ocupan de que los alimentos sean seguros para consumir y que estén adecuadamente etiquetados.³⁵ Sin embargo, a través de los años se han hecho mejoramientos para aumentar la eficiencia y asegurar la inocuidad de todos los aditivos (tanto en alimentos como en envases). Hoy, todos los aditivos existentes son regulados más estrictamente que en cualquier otra época en la historia.³⁶

2.7 MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE PELICULAS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS

En la industria del plástico se utilizan varios métodos para la fabricación de películas plásticas, el método depende del tipo de película que se desee obtener, a continuación se mencionan las técnicas más importantes utilizadas en la elaboración de envases para alimentos.³¹

- **Extrusión:** Es el proceso de alimentar continuamente un material sólido (en forma de pellets, polvo, gránulos, hojuelas o material reprocesado) a un extrusor en el cual es mezclado y presurizado mediante un tornillo sin fin ó husillo y enviado hacia el interior de un barril caliente donde es transportado por el husillo hasta que se funde. Posteriormente sale a través de un dado, cuyo orificio le da la forma final al producto extruído.

- **Coextrusión**: La coextrusión de películas múltiples (hasta 7 capas) de diferentes materiales a través de los labios de un mismo dado, se emplea para productos plásticos tales como hojas, películas (entre ellas la de alimentos), capas, etc. En el dado múltiple el polímero fundido fluye confinado a canales de un flujo individual hasta que son unidos cerca de los labios de la salida del dado.
- **Prensado con rodillos (calandrias)**: Es un proceso para generar por extrusión láminas ó películas plásticas haciéndolas pasar después del proceso de extrusión a través de una serie de rodillos calientes colocados adecuadamente para formar películas de un espesor específico, entre mayor sea el número de rodillos, menor es el espesor de la misma. Las películas preparadas por calandrias se caracterizan por presentar una buena uniformidad de espesor y elevada calidad superficial. Para la fabricación de películas de calidad por calandrias se utilizan de cuatro a cinco rodillos.

2.8 FUNDAMENTOS DE MÉTODOS EXPERIMENTALES DE ANÁLISIS UTILIZADOS EN ESTE TRABAJO

2.8.1 Teoría de Extracción

La extracción es un método para la separación de constituyentes de una mezcla, utilizando alguna propiedad específica, por ejemplo, la solubilidad preferencial de uno o más componentes en una segunda fase. Comúnmente la segunda fase adicionada es un líquido mientras la mezcla a ser separada puede ser un líquido o un sólido.

2.8.1.1 Extracción sólido/líquido

Se puede considerar como la disolución de uno o más componentes de una matriz sólida por simple disolución, o por la formación de un producto soluble por reacción química. El campo puede ser subdividido dentro en las siguientes categorías: percolación, extracción por lavado, y extracción por difusión.³⁷

Percolación: Involucra el contacto de un líquido y un sólido, mediante una reacción química en una o más sustancias en la matriz sólida para hacerlas solubles.

Extracción por lavado. El sólido es prensado para romper la pared celular, permitiendo la solubilidad del producto que se desea extraer de la matriz. Este método es muy utilizado en la industria azucarera.

Extracción por difusión. La difusión del producto soluble a través de las paredes celulares no naturales (no involucra entrecruzamiento) y es desprendido del sólido. Este método es muy utilizado en la recuperación del azúcar del betabel.

El tamaño de partícula es importante en todos los casos, ya que está directamente en función del total del área de superficie que pudiera estar disponible para cualquier reacción o difusión. Este es probablemente el factor de mayor importancia en la extracción de materiales celulares, porque una reducción del tamaño de partícula resulta en un incremento en el número de celdas que pueden romperse.³⁷

La transferencia de masa en sólidos, líquidos y gases sigue el mismo principio, antes descrito por la ley de Fick (inciso 2.1.3 ecuación 1). Sin embargo, la extracción sólido-líquido está regida por el modelo matemático de Fick que describe la transferencia molecular de masa en procesos o sistemas donde ocurre la difusión (ecuación 10). El signo negativo hace hincapié en que la

difusión ocurre en el sentido del decremento de concentración, y el gradiente es negativo, pero el flujo de masa debe ser positivo.²⁷

$$J_{AZ} = -CD_{AB} * \frac{dX_A}{dz} \quad (10)$$

Donde:

J_{AZ} = Flujo de masa del componente A al disolvente Z

D = Coeficiente de difusión del componente A al B

C = esa concentración de A y B en mol Kg (A + B)/m³

X_A = Es la fracción mol de A en la mezcla de A y B

$\frac{dX_A}{dz}$ = Gradiente de concentraciones

La difusividad de masa es un parámetro que indica la facilidad con que un compuesto se transporta en el interior de una mezcla ya sea en gases, líquidos o sólidos. El transporte de masa ocurre debido a un gradiente de concentración, temperatura, presión o por la acción de una fuerza impulsora.²⁷

La transferencia de masa cambia la composición de soluciones y mezclas mediante métodos que no implican necesariamente reacciones químicas y se caracteriza por transferir una sustancia a través de un fluido a escala molecular.³⁷

2.8.1.2 Extracción líquido/líquido.

La extracción líquido-líquido separa los componentes de una mezcla líquida homogénea en base a sus diferentes solubilidades, las cuales dependen de las diferencias en sus potenciales químicos. En la extracción Líquido-líquido influye más el tipo químico que el tamaño molecular, esto se puede considerar como complementario de la técnica de destilación.

La extracción líquido-líquido es la partición de un soluto entre dos fases inmiscibles, es un fenómeno de equilibrio que está gobernado por la ley de distribución. Si se permite que la especie soluto A se distribuya por sí misma entre el agua y una fase orgánica, el equilibrio resultante se puede escribir como (ecuación 11):³⁸



En donde los subíndices se refieren a las fases acuosa y orgánica, respectivamente. En una forma ideal, la relación de las actividades para A en las dos fases debe ser constante e independiente de la cantidad total de A; esto es, a cualquier temperatura dada,

$$K = \frac{(a_A)_{org}}{(a_A)_{ac}} \cong \frac{[A_{org}]}{[A_{ac}]} \quad (12)$$

en donde $(a_A)_{org}$ y $(a_A)_{ac}$ son las actividades de A en cada una de las fases y los términos entre corchetes corresponden a las concentraciones molares de A. La constante de equilibrio K se conoce como el coeficiente de partición o de distribución.³⁸

2.8.2 Procedimiento de Extracción de acuerdo a la FDA.

Es un procedimiento de extracción sólido-líquido de polietileno de bajo peso molecular soluble en hexano, para la determinación gravimétrica de la cantidad extraíble. Este método está basado en que el peso del residuo extraído por el disolvente es igual a la cantidad presente en la película. La evaporación del disolvente se realiza por medio de arrastre con corriente de nitrógeno por y la aplicación de temperatura para evaporar el disolvente, obteniendo al final un concentrado del extracto y el destilado correspondiente.¹⁸

2.8.3 Tratamiento estadístico de datos

La estadística está ligada con los métodos científicos para recoger, organizar, resumir y analizar datos, por medio de esta herramienta se pueden hacer deducciones y conclusiones válidas del comportamiento de cualquier sistema o fenómeno medido, que finalmente permite tomar decisiones razonables basadas en dicho análisis. El término estadística se usa para describir una población por medio de indicadores, como puede ser un promedio o una varianza.

En el trabajo analítico a menudo se presentan comparaciones en las que intervienen más de dos valores medios, en general se pueden reconocer dos posibles fuentes de variación. La primera, que siempre está presente, se debe al error aleatorio en la media; este tipo de error provoca diferentes resultados aunque las mediciones se realicen en las mismas condiciones. La segunda posible fuente de variación se debe a lo que se conoce como factor controlado o de efecto fijo: en este trabajo los factores de control son: el analista, la temperatura y tiempo de extracción, papel de filtración y temperatura de secado.

Una de las propiedades más importantes de un método analítico es que se encuentre libre de errores sistemáticos, es decir, el valor dado para la cantidad de analito debería ser el valor *verdadero*. Sin embargo los errores aleatorios no permiten que la cantidad medida sea exactamente igual a la cantidad deseada. La cantidad conocida se puede justificar por estos errores aleatorios, aplicando la prueba estadística de significación, muy utilizada en la evaluación de resultados experimentales. Esta aproximación prueba si las diferencias son significativas entre los dos resultados, o si se puede justificar solo por las variaciones aleatorias.

2.8.3.1 Comparación de perfiles de distribución de Fisher

La comparación de perfiles de distribución F (Fisher), permite comparar la variabilidad un método **A** y un método **B** o desviaciones estándar de los métodos, utilizando los promedios, desviaciones estándar, el número de repeticiones realizadas para cada uno de ellos y las tablas correspondientes con un nivel de confianza del 97.5% $\alpha=0.025$ a una cola

Por lo que en este trabajo se puede plantear la siguiente hipótesis:

Hipótesis nula H_0 = Las medias de los tratamientos aplicados son iguales.

Para obtener el F_{Tabla} se emplea el método siguiente:^{43, 44}

$$F_1 - \frac{\alpha}{2}(n_a - 1, n_b - 1) \quad (13)$$

y

$$F_1 - \frac{\alpha}{2}(n_b - 1, n_a - 1) \quad (14)$$

donde:

$F_1 - \alpha/2$: perfil de distribución de $F_{0.975}$

n_a-1 : grados de libertad del método A

n_b-1 : grados de libertad del método B

n_a : número de mediciones del método A

n_b : número de mediciones del método B

Para obtener la $F_{\text{calculada}}$ se determina a partir de la desviación estándar (S^2) utilizando la siguiente formula:

$$F = \frac{S_{n_a}^2}{S_{n_b}^2} \quad (15)$$

donde:

$S_{n_a}^2$: desviación estándar normal muestral del método A, elevada al cuadrado

$S_{n_b}^2$: desviación estándar normal muestral del método B, elevada al cuadrado

Si se cumplen las dos condiciones siguientes:

$$F_{\text{calculada}} > \frac{\alpha}{2}(n_{a-1}, n_{b-1}) \quad (16)$$

$$F_{\text{calculada}} < \frac{1}{F_1} - \frac{\alpha}{2}(n_{a-1}, n_{b-1}) \quad (17)$$

se acepta la H_0 es decir, los resultados de los métodos de evaporación comparados son iguales; en caso contrario son diferentes.

2.8.3.2. Análisis de Varianza

El análisis de varianza (ANOVA), es aplicable en ensayos de análisis dónde hay más de una fuente de variación aleatoria. Se utiliza para separar y estimar las diferentes causas de variación debidas al error aleatorio provocado al cambiar el factor de control, se emplean los valores de resultados de las medias (\bar{X}) y desviaciones estándar correspondientes para cada variable utilizando el siguiente procedimiento:

a) Se construye la Tabla 8 de los resultados (x) del experimento en una tabla con “ a ” filas, “ b ” columnas y “ l ” replicas; donde las filas corresponden a los diferentes tratamientos, es decir, los volúmenes de extracción, las columnas a la variable del método de evaporación y la replicas a las repeticiones para cada volumen y método de evaporación, aquí $x_{j,k,l}$ denota la medida en la j -ésima fila, en la k -ésima columna y la “ l ” replica, donde $j = 1,2,...,a$, $k = 1,2,...,b$ y $l = 1,2,...,c$ por

ejemplo, $x_{1,1,1}$ se refiere a la primer medida del primer tratamiento utilizando el primer método de evaporación.

Tabla 8
Resumen de resultados de X repeticiones, tratamiento y métodos
de evaporación del experimento

FACTOR I volumen (j)	FACTOR II Método de evaporacion (k)	REPLICA (l) 1, 2,, c	\bar{X}	TOTAL
tratamiento 1	1	$x_{1,1,1}, x_{1,1,2} \dots, x_{1,1,c}$	$\bar{X}_{11.}$	$X_{11.}$
	2	$x_{1,2,1}, x_{1,2,2} \dots, x_{1,2,c}$	$\bar{X}_{12.}$	$X_{12.}$
tratamiento 2	1	$x_{2,1,1}, x_{2,1,2} \dots, x_{2,1,c}$	$\bar{X}_{21.}$	$X_{21.}$
	2	$x_{2,2,1}, x_{2,2,2} \dots, x_{2,2,c}$	$\bar{X}_{22.}$	$X_{22.}$
\vdots		\vdots	\vdots	\vdots
tratamiento a	1	$x_{a,1,1}, x_{a,1,2} \dots, x_{a,1,c}$		$X_{a1.}$
	2	$x_{a,2,1}, x_{a,2,2} \dots, x_{a,2,c}$		$X_{a2.}$
\bar{X}	1	$\bar{X}_{.11} \bar{X}_{.12} \dots \bar{X}_{.1c}$	$\bar{X}_{a1.}$	
	2	$\bar{X}_{.21} \bar{X}_{.22} \dots \bar{X}_{.2c}$	$\bar{X}_{a2.}$	
TOTAL		$X_{..1} X_{..2} \dots X_{..c}$		$X_{...}$

(18)

b) Se obtienen las medias \bar{X} para las columnas y las filas con la siguiente ecuación:

$$\bar{X}_k = \frac{1}{n_j} (X_1 + X_2 + \dots + X_{ja}) \quad (19)$$

$$\bar{X}_j = \frac{1}{n_k} (X_1 + X_2 + \dots + X_{jb}) \quad (20)$$

c) Se obtiene la gran media (media global) sumando las \bar{X} ; se denomina como $\bar{\bar{X}}$ de columnas o filas.

$$\bar{X} = \frac{1}{abc} \sum_{j=1}^a \sum_{k=1}^b \sum_{l=1}^c X_{jkl} \quad (21)$$

- d) Se obtienen las sumas para las columnas y las filas, sumando cada uno de los valores correspondientes por medio de la siguiente ecuación:

$$\sum \sum = \sum_{j=1}^a \sum_{k=1}^b X_{jk} \quad (22)$$

$$\sum_{j=1}^a \sum_{k=1}^b X_{jk}$$

- e) Se define la variación total (**V**) como la suma de los cuadrados de las desviaciones de cada medida respecto a la medida total \bar{X} :

$$V = \sum_{j,k,l} (X_{j,k,l} - \bar{X})^2 \quad (23)$$

- f) Se determina la variación en renglones denotada por **V_R**, es decir, los datos obtenidos para un mismo tratamiento con diferente método y la variación en columnas denotada por **V_C**, esto es, los datos obtenidos con diferentes tratamientos y el mismo método de evaporación, y **V_I** es decir, de las interacciones los datos obtenidos según las ecuaciones:

$$V_R = bc \sum_{j=1}^a (x_{j..} - \bar{X})^2 \quad (24)$$

$$V_C = ac \sum_{k=1}^b (x_{.k.} - \bar{X})^2 \quad (25)$$

$$V_I = c \sum_{j,k} (x_{jk.} - x_{j..} - x_{.k.} + \bar{X})^2 \quad (26)$$

- g) De las ecuaciones (21), (22) y (23) se obtiene la variación residual denotada por **V_E**, a los errores residuales o aleatorios:

$$V_E = \sum_{j,k,l} (X_{jkl} - \bar{X}_{jk.})^2 \quad (27)$$

k) De las ecuaciones (23), (25), (26) y (27) se obtiene la variación total denotada por **V** son iguales a la suma de los grados de libertad para las variaciones entre tratamientos, métodos de evaporación, interacciones y errores residuales o aleatorios:

$$V = V_R + V_C + V_I + V_E \quad (28)$$

h) Para obtener los grados de libertad se emplean las siguientes ecuaciones:

$$\text{tratamientos} = (a-1) \quad (29)$$

$$\text{métodos} = (b-1) \quad (30)$$

$$\text{interacción} = (a-1)(b-1) \quad (31)$$

$$\text{residual} = ab(c-1) \quad (32)$$

$$\text{total} = abc-1 \quad (33)$$

i) Para obtener las varianzas se emplean las ecuaciones (23) y (28), se calcula la varianza de tratamientos denotada por **S_R²** mediante la ecuación:

$$S_R^2 = \frac{V_R}{(a-1)} \quad (34)$$

j) De las ecuaciones (24) y (29) se determina la varianza de métodos denotada por **S_C²** con la ecuación:

$$S_C^2 = \frac{V_C}{(b-1)} \quad (35)$$

- k)** De las ecuaciones (25) y (30) se cuantifica la varianza de tratamientos denotada por S_I^2 empleando la ecuación:

$$S_I^2 = \frac{V_I}{(a-1)(b-1)} \quad (36)$$

- l)** De las ecuaciones (26) y (31) se cuantifica la varianza de tratamientos denotada por S_E^2 empleando la ecuación:

$$S_E^2 = \frac{V_E}{ab(c-1)} \quad (37)$$

- m)** Finalmente se calcula la $F_{\text{calculada}}$ (Fisher), usando las ecuaciones (34) y (37) para los tratamientos de diferente volumen de disolvente, las ecuaciones (35) y (37) para los métodos de evaporación, y las ecuaciones (36) y (37) para las interacciones entre tratamientos y métodos de evaporación, obteniéndose:

$$F_R = \frac{S_R^2}{S_E^2} \quad (38)$$

$$F_C = \frac{S_C^2}{S_E^2} \quad (39)$$

$$F_I = \frac{S_I^2}{S_E^2} \quad (40)$$

En la Tabla 9 se muestra el resumen de datos de ANOVA.

Tabla 9
Resumen de datos de ANOVA

Variación	Grados de libertad	Cuadrado medio	F
Entre tratamientos $V_R = bc \sum_{j=1}^a (\bar{X}_{j..} - \bar{X})^2$	(a-1)	$S_R^2 = \frac{V_R}{(a-1)}$	$F_R = \frac{S_R^2}{S_E^2}$ <p>con a-1 y ab(c-1) grados de libertad</p>
Entre métodos de evaporación $V_C = ac \sum_{k=1}^b (\bar{X}_{.k.} - \bar{X})^2$	(b-1)	$S_C^2 = \frac{V_C}{(b-1)}$	$F_C = \frac{S_C^2}{S_E^2}$ <p>con b-1 y ab(c-1) grados de libertad</p>
interacción $V_I = c \sum_{j,k} (\bar{X}_{jk.} - \bar{X}_{j..} - \bar{X}_{.k.} + \bar{X})^2$	(a-1)(b-1)	$S_I^2 = \frac{V_I}{(a-1)(b-1)}$	$F_I = \frac{S_I^2}{S_E^2}$ <p>con (a-1)(b-1) y ab(c-1) grados de libertad</p>
Residual o aleatoria $V_E = \sum_{j,k,l} (X_{jkl} - \bar{X}_{jk.})^2$	ab(c-1)	$S_E^2 = \frac{V_E}{ab(c-1)}$	
Total $V = V_R + V_C + V_I + V_E$	abc-1		

Las razones de F en la última columna en la Tabla 9 pueden utilizarse para probar la Hipótesis nula H_0 :

$H_0^{(1)}$: Todas las medias de los tratamientos de los diferentes volúmenes de disolvente (renglones) son iguales, es decir, $\alpha_j = 0$. Los resultados de porcentaje de extracto no dependen de los diferentes tratamientos (volumen de disolvente).

$H_0^{(2)}$: Todas las medias de los bloques de los diferentes métodos de evaporación (columnas) son iguales, es decir, $\alpha_k = 0$. Los resultados de porcentaje de extracto no dependen de los diferentes métodos de evaporación.

$H_0^{(3)}$: No existen interacciones entre los tratamientos y bloques, es decir, $\alpha_{jk} = 0$. Los resultados de porcentaje de extracto no dependen de los diferentes tratamientos (volumen de disolvente) y los diferentes métodos de evaporación.

Primero se decide si $H_0^{(3)}$ se puede rechazar o no a un nivel de significancia del 95%, usando la razón F de la Tabla 9. Entonces surgen dos posibles casos:

1. $H_0^{(3)}$ **No puede rechazarse:** En este caso es posible concluir que las interacciones no son significativamente grandes. Entonces se prueba $H_0^{(1)}$ y $H_0^{(2)}$ utilizando las razones de $F_R = S_R^2/S_E^2$ y $F_C = S_C^2/S_E^2$ respectivamente, como se muestra en la Tabla 9.
 2. $H_0^{(3)}$ **Si puede rechazarse:** En este caso es posible concluir que las interacciones son significativamente grandes. Entonces se prueba $H_0^{(1)}$ y $H_0^{(2)}$ utilizando las razones de $F_R = S_R^2/S_I^2$ y $F_C = S_C^2/S_I^2$ respectivamente, en lugar de las presentadas en la Tabla 9.
- n) Se obtiene el F_{Tabla} empleando las tablas de comparación de perfiles de distribución F (Fisher) correspondientes, a un nivel de confianza de 95% ($\alpha=0.05$) a dos colas, para probar la hipótesis nula.

para determinar F_{Tabla} :

$$F_{95\%} a - 1, ab(c - 1) \quad (41)$$

$$F_{95\%} b - 1, ab(c - 1) \quad y \quad (42)$$

$$F_{95\%} (a - 1)(b - 1), ab(c - 1) \quad (43)$$

donde:

$F_{95\%}$: perfil de distribución de $F_{0.95}$

a-1: grados de libertad de los diferentes tratamientos

b-1: grados de libertad de los métodos

ab(c-1) grados de libertad de las interacciones de los diferentes tratamientos y métodos.

Si se cumple la ecuación:

$$F_{95\%}(a-1), ab(c-1) > F_{calculada} \quad (44)$$

Se demuestra el cumplimiento de la hipótesis $H_o^{(1)}$ según la ecuación (44), los resultados de porcentaje de extracto no dependen de los diferentes tratamientos (volumen de disolvente).

Si se cumple la ecuación:

$$F_{95\%}(b-1), ab(c-1) > F_{calculada} \quad (45)$$

Se demuestra el cumplimiento de la hipótesis $H_o^{(2)}$ de la ecuación (45), los resultados de porcentaje de extracto no dependen del método de evaporación.

Si se cumple la ecuación:

$$F_{95\%}(a-1)(b-1), ab(c-1) > F_{calculada} \quad (46)$$

Se demuestra el cumplimiento de la hipótesis $H_o^{(3)}$ de la ecuación (46), No existe interacciones entre los tratamientos a diferentes volumen de disolvente y métodos de evaporación.

Si se demuestra el cumplimiento de las hipótesis $H_o^{(1)}$, $H_o^{(2)}$ y $H_o^{(3)}$ no existe variación significativa en el porcentaje de extracto a los diferentes volúmenes y

métodos de evaporación, así como no existen interacciones de entre ellos, es decir, no se afectan los métodos entre sí, por lo tanto es posible obtener valores de porcentaje de extracto estadísticamente comparables a los diferentes volúmenes y métodos de evaporación. Se puede utilizar cualquiera de los volúmenes (250 mL, 500 mL, 750, y 1000 mL) y utilizar el rotavapor como método de evaporación alternativo.

CAPITULO 3

METODOLOGÍA

Se considera que el método definido por la FDA en su volumen 21 inciso 177.1520 “determinación de fracciones extraíbles en hexano para la evaluación de películas de polietileno” (PE) que están en contacto con alimentos, se puede modificar reduciendo el volumen de disolvente empleado en la extracción y así facilitar el manejo del extracto, lograr una mayor precisión en los resultados, disminuir el tiempo de análisis, finalmente estandarizar el método propuesto.

Las películas plásticas que se utilizan para empacar alimentos, deben cumplir con ciertos requerimientos en términos de características físicas y composición química, concentración y tipos de aditivos, las cuales son determinadas por diferentes técnicas analíticas. En la Figura 9 se describe la metodología de caracterización y extracción, aplicando el método oficial de FDA considerando como variable la evaporación; se resalta con marco negro las modificaciones propuestas en este trabajo.

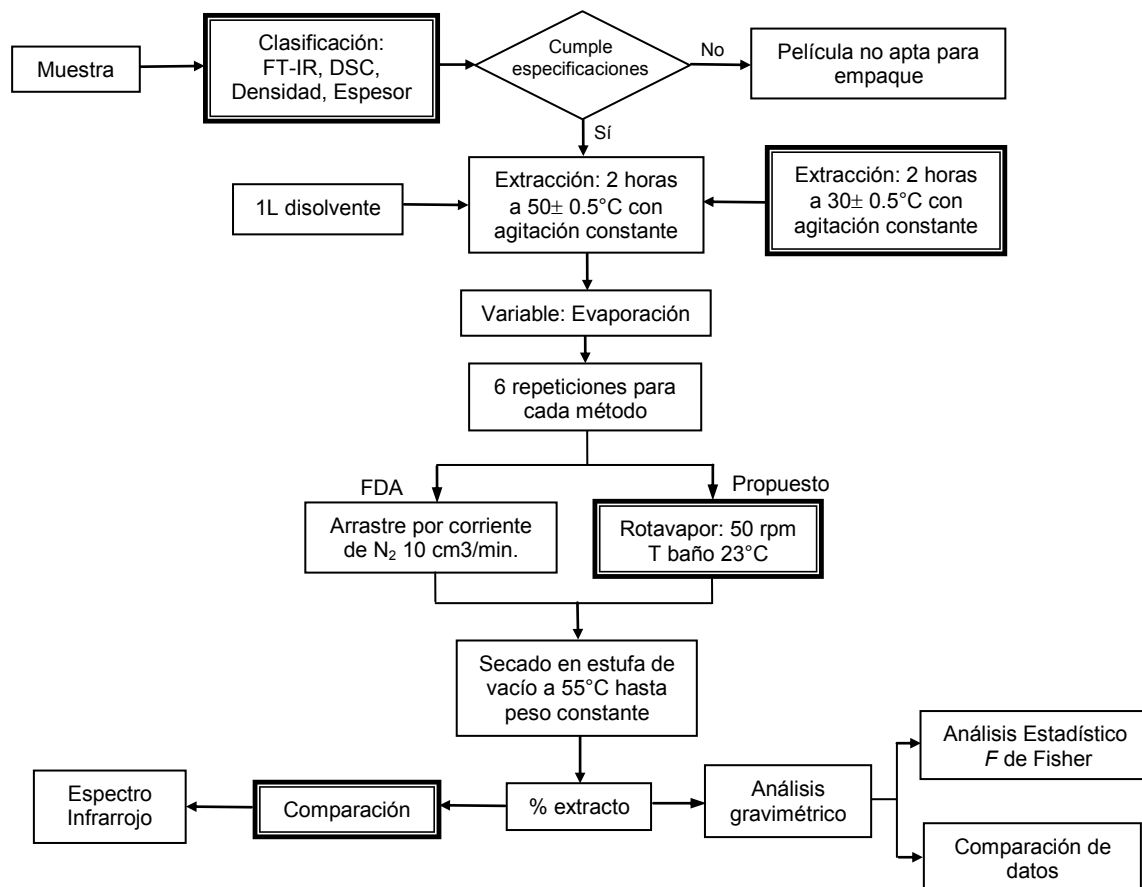


Figura 9. Esquema del procedimiento, considerando el de método de evaporación como variable, con marco negro se presentan las modificaciones de comparación.

En la Figura 10 se describe la metodología extracción, aplicando el método oficial de FDA y considerando como variables la evaporación y volumen de disolvente; se resalta con marco negro las modificaciones propuestas en este trabajo.

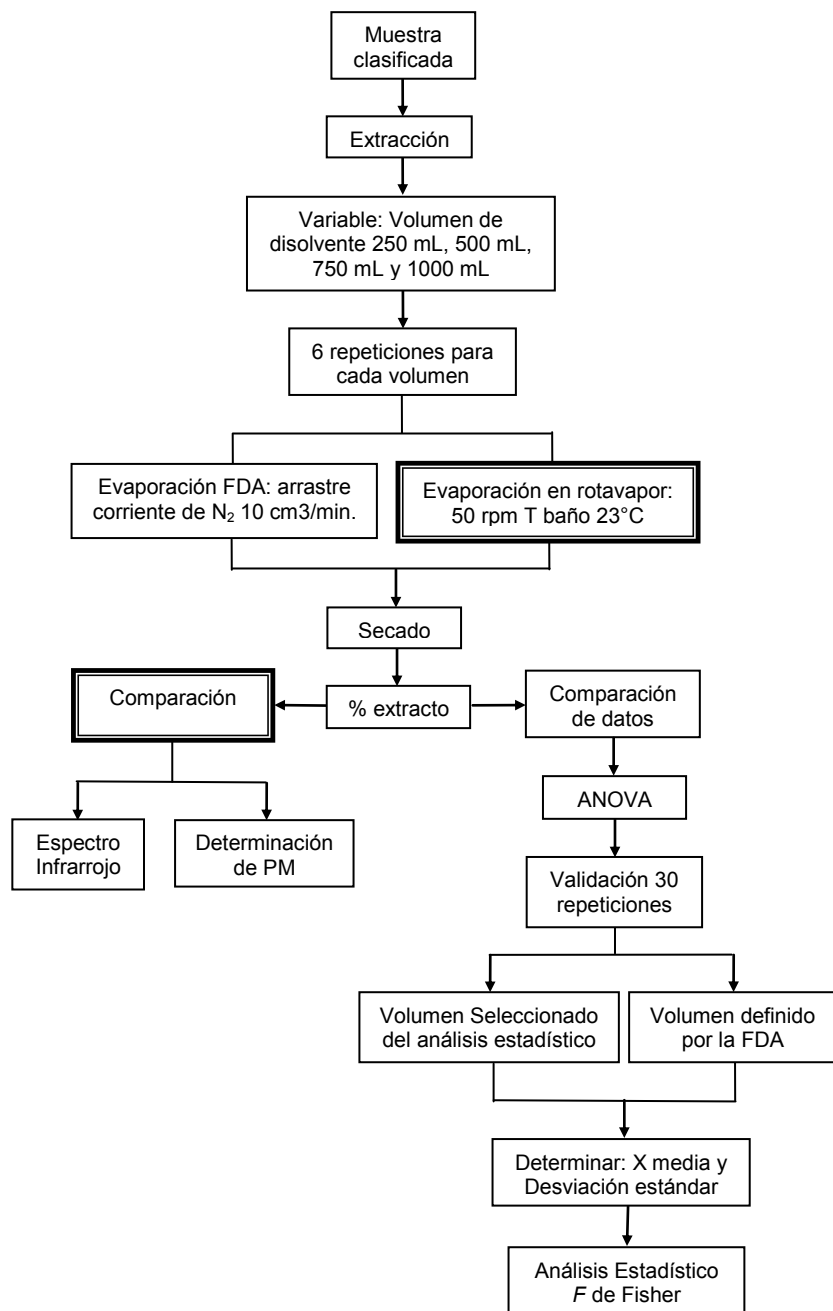


Figura 10. Esquema del procedimiento, considerando el volumen de disolvente como variable, con marco negro se presentan las modificaciones de comparación.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA

Se realizó la caracterización de las muestras para determinar su cumplimiento con las especificaciones descritas en el volumen 21 inciso 177.1520 del Código de Regulaciones Federales para alimentos y medicamentos de Estados Unidos para el método de prueba: “Determinación de fracciones extraíbles en hexano a 50°C”.

Para la caracterización, se contó con dos películas comerciales de polietileno de 2 dos lotes diferentes, además de 11 películas multicapa proporcionadas por una empresa particular. Estas películas se escogieron tomando en cuenta la demanda actual en el mercado del empaque de alimentos las cuales están consideradas por la FDA en el volumen mencionado anteriormente. Como se comentó en el capítulo anterior, los aditivos y algunos otros componentes utilizados en la elaboración de películas comerciales pueden ser extraídos debido a varios factores; el método estudiado en este trabajo regula el porcentaje de fracción máxima extraíble en estos componentes utilizando el hexano como disolvente.

La caracterización y análisis del material aplica poliolefinas en forma de películas contempla: Identificación del material por Espectroscopía Infrarroja (FT-IR), Determinación de punto de fusión por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Densidad por el Método de Columna de Gradiente y Determinación del espesor. Las especificaciones que debe cumplir el material a evaluar son las siguientes:

Parámetro	Especificación FDA
Identificación	Polietileno
Densidad	0.85 a 1.00 g/cm ³
Espesor	No menor a 0.1 mm (0.004 pulg)
Punto de Fusión	No especificado

3.1.1 Caracterización por Espectroscopía Infrarroja

Se obtiene el espectro de absorción de radiación electromagnética en la región infrarroja (4000 a 400cm^{-1}) provocada por el compuesto. Cada señal o banda de absorción que aparece en el espectro a un número de onda determinado (o en un intervalo para el caso de señales anchas), está relacionada con el mecanismo a través del cual cada grupo químico del compuesto absorbe la radiación, por lo que se le llama también huella digital del grupo funcional.⁴⁰ Cada señal es característica de un cierto tipo de enlace o grupo químico funcional.

Tomado en cuenta que los diferentes grupos absorben en diferentes regiones y con diferentes intensidades, se espera ver señales correspondientes de polietilenos. Se empleó el método de referencia estándar ASTM-E1252-02. "Obtención e Identificación de Espectros Infrarrojos para su Análisis Cualitativo".³⁹

Equipo

Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo (FT-IR) Fourier de marca Nicolet, con una resolución de 4cm^{-1} , utilizando 32 barridos en la obtención del espectro.

3.1.2 Determinación de espesores

El espesor de la película es un factor importante debido a que la extracción depende del área de contacto de la superficie de la película con el disolvente, y se comprueba el cumplimiento con la especificación FDA respecto al este parámetro.

Equipo

Los espesores de las películas se determinaron con un micrómetro digital Mitutoyo para películas con una precisión de 0.001 mm. Se realizaron 10 mediciones y se promediaron.

Para la medición de las capas de las muestras se procedió a la disolución, en xileno a ebullición, de la capa de polietileno (PE) en las muestras. Posteriormente, se midió el espesor de la película que quedó sin disolver. Con el espesor de la película inicial menos el espesor de la capa que quedó sin disolver, se calculó el espesor aproximado de la capa de polietileno. Estos datos se compararon posteriormente por Microscopía Óptica.

3.1.3 Microscopía Óptica (MOP).

Es una técnica utilizada en la magnificación de una imagen de un objeto pequeño por medio de un microscopio compuesto, el cual consiste de una fuente de luz, un condensador, un objetivo, y un ocular el cual puede ser remplazado por una cámara fotográfica. Es una técnica auxiliar en el análisis de identificación de películas plásticas multicapa, la cual permite conocer principalmente su estructura y espesor de sus capas.

Se cortaron secciones de 1 cm x 2 cm aproximadamente, marcando con tinta indeleble ambos lados de las muestras, se introdujeron en nitrógeno líquido grado UAP para la congelación y posterior fractura de las mismas. Finalmente se observaron al microscopio electrónico a 400 aumentos, para la confirmación de capas anteriormente identificadas por Espectroscopía Infrarroja.

Se realizó la medición de los espesores correspondientes a cada una de las capas de la muestra.

Equipo

Se utilizó un Microscopio Óptico OLYMPUS MODELO BX 60 con analizador de imágenes.

3.1.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los cambios morfológicos y químicos, o ambos, en un polímero ocurridos cuando éste es calentado o enfriado en un intervalo específico de temperatura se pueden detectar en un calorímetro diferencial de barrido, la curva de comportamiento térmico es llamada termograma. El cambio en capacidad calorífica, velocidad de calentamiento y valores de temperatura se pueden determinar por las señales correspondientes en el termograma. La técnica de DSC se puede usar de manera auxiliar en la identificación de polímeros, aleaciones y ciertos aditivos en los mismos, en las cuales se presentan transiciones térmicas. El rango normal de operación es desde la región criogénica hasta 600°C.

Se empleó el Método de Referencia estándar ASTM-D3418-03 “Análisis Térmico de Polímeros por Calorimetría Diferencial de Barrido”.⁴⁰ Se cortó la película con un perforador circular, pesando aproximadamente 10 mg de muestra, en charolas de aluminio de peso estándar, posteriormente se encapsuló. Se realizó una primera corrida de pre-tratamiento de la muestra para borrar el historial térmico del material y una segunda corrida, ambas a una velocidad de calentamiento 10°C/min, en atmósfera inerte con corriente de nitrógeno grado UAP a un flujo de 50 cm³/min. Se tomaron los valores de temperatura de fusión y capacidad calorífica de la fusión, correspondiente a la segunda corrida. Se realizó triplicado del análisis y los resultados se promediaron.

Equipo

Se utilizó un Calorímetro Diferencial de Barrido marca TA Instruments 9100 con una precisión de 0.01°C. Se utilizó un estándar de Indio metálico trazabilidad NIST para su calibración y un estándar de polietileno de baja densidad trazabilidad NIST para la verificación de la respuesta a la temperatura.

3.1.5 Densidad de la película por columna de Gradiente

La determinación de la densidad de plásticos sólidos se basa en la observación del nivel que alcanza la muestra de prueba al sumergirse en una columna de un líquido con un gradiente de densidad, comparando con el nivel alcanzado por los patrones de densidad conocida. SE empleó el Método de Referencia estándar ASTM-D1505-03. “Determinación de Densidad de Plásticos por la Técnica de Columna de Gradiente”,⁴¹ la Norma mexicana correspondiente es la NMX-E166-85. “Determinación de Densidad de Plásticos por Columna e Gradiente”.⁴²

Se cortó la película de alguna forma definida para facilitar su identificación en la columna, con dimensiones que permitan tener la posición de medición exacta del centro del volumen de la probeta (aproximadamente 4 mm de diámetro). La muestra cortada se introdujo a la columna. Se permitió alcanzar el equilibrio por dos horas y se tomó la altura alcanzada por la muestra y las esferas estándar de referencia. La densidad de la muestra se definió de acuerdo al método mencionado anteriormente. Las muestras se corrieron por triplicado y se promediaron los resultados.

Equipo

Columna de Gradientes de densidad SGA de precisión 0.0001 g/cm³, con 10 esferas estándar de densidad conocida del rango de 0.9100 a 0.9700 g/cm³ y precisión de 0.0001 g/cm³, utilizando un gradiente formado de isopropanol - agua.

3.1.6 Cromatografía de Permeación en Gel

La Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) es una técnica de cromatografía de líquidos que permite la separación de los componentes de una muestra en solución, por diferencia en el tamaño molecular; las moléculas de mayor tamaño eluyen antes que las de menor tamaño por medio de una columna empacada con partículas porosas. El GPC es conveniente para el análisis de polímeros por la separación de moléculas de acuerdo a su tamaño. La retención de los componentes es presentado por una gráfica de tamaño molecular contra volumen de retención.

Se utilizó un cromatógrafo Waters-150 C, con un flujo de 1mL/min, con un detector UV. Con columnas Jordi Gel Lineal y 10^3\AA , utilizando cloroformo para disolver la muestra a una temperatura de análisis de 30°C.

Para una segunda comparación de extractos se utilizó un Cromatógrafo Alliance 2000 GPCV, con un flujo de 1mL/min., con un detector de índice de refracción, el disolvente fue tetracloruro de benceno (TCB), a una temperatura de análisis de 140°C. Se pesó 0.4 mg de extracto y se disolvió en THF completamente, posteriormente se realizó la determinación de peso molecular por GPC para comparar las fracciones obtenidas de la extracción en hexano. Para su calibración se utilizó un estándar de Poliestireno (PS) con un peso molecular en el intervalo de 10^3 hasta 3×10^6 .

3.2 OBTENCIÓN DE FRACCIONES EXTRAÍBLES EN LA PELÍCULA DE POLIETILENO.

El método definido por la FDA, describe el uso de 1000 mL de disolvente, utilizando como método de evaporación el arrastre por corriente de nitrógeno. En este trabajo se propone disminuir el volumen de disolvente utilizado y

proponer el método de evaporación rotativa como alternativo, se plantea realizar la experimentación utilizando las siguientes variables:

Variable		Evaporación por arrastre de N ₂ (FDA)	Método de Evaporación Propuesto (rotavapor)	Peso de muestra
1	Volumen	250 mL	250 mL	0.625 g
2	Volumen	500 mL	500 mL	1.250 g
3	Volumen	750 mL	750 mL	1.875 g
4	Volumen	1000 mL	1000 mL	2.500 g

Debido a que en el inicio de la experimentación se observó que había algunas variables no contempladas originalmente que afectaban los resultados, se realizaron pruebas preliminares (incisos 4.2.1 al 4.2.7) para buscar las condiciones óptimas de trabajo: control de temperatura de extracción, volumen de disolvente, método de evaporación y temperatura de secado; en el método FDA no describe las condiciones de concentración de extracto, como el flujo del gas acarreador (N₂) para que se pueda alcanzar un goteo constante, y la temperatura de evaporación del disolvente. Posteriormente se realizó la validación del método descrito por la FDA para la evaluación de película de PE empleada en el empaque de alimentos.

Las películas 1 y 2 de polietileno se utilizaron en los ensayos experimentales de la manera siguiente:

Incisos 3.2.1 al 3.2.6	Película 1	Experimentos no. 1 al 6
Incisos 3.2.7 y 3.2.9	Películas 1 y 2	Experimentos no. 7 y 9
Incisos 3.2.8 y 3.2.10	Película 1	Experimentos no. 8 y 10

De acuerdo a lo establecido por la especificación FDA para la evaluación la película, se cortó aproximadamente de 1 pulg² con guillotina evitando la contaminación por polvo, suciedad o grasa. La muestra se manipuló con pinzas para sujetar o transferir, se evitó manipular la muestra con los dedos. El resumen de experimentos se muestra en la Tabla 9.

3.2.1 Comparación de diferentes métodos de evaporación del disolvente de los extractos obtenidos por el método FDA.

El propósito de este ensayo es comparar el método de evaporación definido por la FDA y el método propuesto del rotavapor para la concentración del extracto, y evaluar su efecto sobre el porcentaje de extracto.

Condiciones de extracción (constantes):

Tiempo de extracción = 2 horas

Temperatura de extracción = $50^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

Filtración = papel Whatman No. 40

Secado = estufa de vacío a $80^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ a peso constante.

Volumen de extracción = 1000 mL utilizando 2.50 g de muestra previamente cortada.

Se realizaron 6 repeticiones para cada variable.

Variables: Método de evaporación

FDA: Por arrastre por flujo de Nitrógeno $10\text{ cm}^3/\text{min}$, calentando el extracto a $50^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

Método propuesto: En rotavapor a 50 rpm y la temperatura del baño de 23°C .

3.2.1.1 Obtención de Fracción Máxima Extraíble en hexano a 50°C . Método FDA Sección 177.1520

Material

a) Extracción

Balanza Analítica Mettler con precisión de 0.0001 g, calibrada con una incertidumbre de $\pm 0.0005\text{ g}$.

Matraz bola de dos litros con tres bocas y uniones 24/40 esmeriladas.

Condensador recto y unión 24/40 esmerilada.

Manta de calentamiento de tamaño apropiado al matraz que mantenga la temperatura a $50^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

Reóstato con capacidad de mantener la temperatura a $50^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

Termómetro de bulbo con precisión de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ con adaptador de termómetro y unión 24/40.

Termómetro de digital con precisión de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$

Agitador magnético de teflón.

Parrilla de agitación.

Papel filtro Whatman No. 40.

Bomba de recirculación de agua.

b) Evaporación

Matraz bola de dos litros con tres bocas y uniones 24/40.

Condensador recto y unión 24/40 esmerilada.

Manta de calentamiento del tamaño apropiado al matraz que mantenga la temperatura a $50^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

Termómetro de bulbo con adaptador de termómetro y unión 24/40.

Matraz recolector para disolvente destilado.

Pipeta Pasteur tamaño grande con adaptador de termómetro y unión 24/40.

Tapones esmerilados 240/40 para cerrar las bocas del matraz sobrantes.

Pesafiltros con capacidad de 30 mL.

Estufa de vacío que mantenga la temperatura a $50^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ por dos horas a una presión de 20 Psi.

Reactivos

Nitrógeno grado UAP.

Hexano grado reactivo. Marca J. T. Baker con 99.9% de pureza.

Método experimental

Extracción

- a) Se pesaron 2.5 g de muestra con aproximación de 0.001 g
- b) Se adicionó la muestra al matraz de extracción.
- c) El matraz se colocó en la manta de calentamiento.
- d) Se agregaron 1000 mL de hexano al matraz de extracción.
- e) En las bocas del matraz se colocó el refrigerante, el termómetro de mercurio con adaptador, cerrando la tercera boca con un tapón esmerilado.
- f) Se inició el flujo de agua a través del refrigerante.
- g) Se inició la agitación del disolvente.
- h) Se inició el calentamiento con el reóstato de un voltaje de 50 para calentar el disolvente.
- i) Cuando el disolvente alcanzó la temperatura de 40-45°C se disminuyó el voltaje en 30 para mantener la temperatura en $50^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.
- j) Se mantuvo la extracción exactamente por dos horas después de que el disolvente ha alcanzado la temperatura de $50^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.
- k) Al terminar el tiempo de extracción se detuvo el calentamiento, agitación, la circulación de agua al refrigerante.
- l) Se retiró el refrigerante y el matraz de extracción.
- m) Mientras estaba aún caliente se decantó el disolvente y se filtró a través de papel filtro Whatman No. 40. Se recolectó el filtrado en un matraz Erlenmeyer. La recuperación no debe ser menor al 90% del disolvente original.

Evaporación

- a) Aproximadamente 500 mL del filtrado se traspasó a un matraz bola de un litro con tres bocas y uniones 24/40 esmeriladas y pared gruesa, en una de las bocas se conectó el refrigerante, en otra la pipeta Pasteur tamaño grande con adaptador de termómetro y unión 24/40. Para pasar la corriente de nitrógeno, se introdujo la pipeta hasta el fondo del matraz para

burbujear el gas del disolvente, la tercera boca del matraz se cerró con un tapón esmerilado 24/40.

- b) Se abrió el paso del gas a un flujo de $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, y se conecta a la unión de la pipeta Pasteur para iniciar el burbujeo del gas.
- c) Se inició el calentamiento con el reóstato a 30 para obtener un goteo de destilado lento pero constante.
- d) Cuando se observó en el matraz que apenas quedó una fracción de extracto, se agregó el resto del extracto y se continuó la evaporación.
- e) Cuando se observó que en el matraz se obtiene el extracto se retiró la manta de calentamiento.
- f) Se detuvo el flujo de nitrógeno.
- g) Con la pipeta Pasteur se recolectó el extracto en un pesafiltros tarado. Para recolectar todo el extracto, el matríz se lavó un par de veces con porciones de 20-30 mL de disolvente nuevo y se calentó suavemente hasta que se recuperó el total del extracto.
- h) Para la evaporación del disolvente contenido en el extracto recolectado, el pesafiltro se tapó con papel aluminio, se colocó en una parrilla de calentamiento a 50°C y se pasó corriente de nitrógeno introduciendo una pipeta Pasteur hasta el fondo del pesafiltro y se burbujea el gas en el disolvente, hasta casi sequedad del extracto.
- i) Se secó en estufa de vacío por dos horas a $80^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.
- j) Transcurrido el tiempo en la estufa de secado, la muestra del extracto se pasó a un desecador y se deja enfriar por no más de 30 min.
- k) Se pesó con una precisión de 0.0001 g y se metió nuevamente a la estufa hasta obtener un peso constante con variación entre pesadas consecutivas de $\pm 0.0005 \text{ g}$.
- l) Se corrió un blanco de disolvente, para evitar la alteración de resultados por la presencia en el disolvente de alguna materia no volátil para corregir los resultados.

3.2.1.2 Obtención de Fracción Máxima Extraíble en hexano a 50°C. Método de extracción propuesto de Método FDA Sección 177.1520 y método de evaporación propuesto.

Extracción

Se utilizaron las condiciones de extracción descritas en el inciso 3.2.1.1 del método FDA.

Evaporación

Se emplearon las condiciones de la variable del método de evaporación propuesto descrito en el inciso 3.2.1.

Material

Rotavapor Wheaton con baño de temperatura controlada a $23^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

Matraz Erlenmeyer de 250 mL

Pesafiltros con capacidad de 30 mL.

Estufa de vacío que mantenga la temperatura a $50^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ por dos horas a una presión de 20 Psi.

Método experimental

Evaporación

- a) Después de la extracción realizada como se describe en el inciso 3.2.1.1, el extracto obtenido se evaporó por partes, en el rotavapor en un matraz de 250 mL a 50 rpm usando un baño de temperatura controlada a 23°C . Se evita exceder la temperatura y la velocidad del rotavapor para evitar la pérdida de extracto.
- b) Con la pipeta Pasteur se pasó el extracto a un pesafiltros tarado. Para recolectar todo el extracto, el matríz se lavó un par de veces con porciones de 20-30 mL de disolvente nuevo y se calentó suavemente hasta que se recuperó el total del extracto.

- m) Para la evaporación del disolvente contenido en el extracto recolectado, el pesafiltro se tapó con papel aluminio, se colocó en una parrilla de calentamiento a 50°C y se pasó corriente de nitrógeno introduciendo una pipeta Pasteur hasta el fondo del pesafiltro y se burbujeó el gas en el disolvente, hasta casi sequedad del extracto.
- d) El pesafiltro con el extracto se seca en estufa de vacío por dos horas a 80°C \pm 5°C.
- e) Transcurrido el tiempo en la estufa de secado, la muestra obtenida se pasó a un desecador y se dejó enfriar por no más de 30 min.
- f) Se pesa con una precisión de 0.0001 g y se mete nuevamente a la estufa hasta obtener un peso constante con variación entre pesadas consecutivas de \pm 0.0005 g.
- g) Se corrió un blanco de disolvente, para evitar la alteración de resultados por la presencia en el disolvente de alguna materia no volátil para corregir los resultados.

Caracterización del extracto por Espectroscopía infrarroja.

Los extractos obtenidos en los puntos 3.2.1.1 y 3.2.1.2 se compararon por espectroscopía infrarroja. Se obtiene el espectro correspondiente depositándolo sobre una pastilla de Bromuro de Potasio (KBr), se acumularon 32 barridos y se buscó similitud de bandas entre los extractos secados por el método de evaporación definido por la FDA y el propuesto.

3.2.2 Evaluación del efecto de cambio de temperatura de extracción (de 50°C a 30°C) sobre el proceso de extracción.

El propósito de este ensayo es evaluar el efecto del cambio de temperatura de extracción (disminución de 50°C a 30°C) sobre el porcentaje de extracto.

Método experimental

Se utilizó el procedimiento de extracción del inciso 3.2.1.1 y evaporación del inciso 3.2.1.2 antes descritos, con la nueva variable de temperatura de extracción a 30°C.

Caracterización del extracto por Espectroscopía infrarroja.

Se empleo la misma metodología descrita en el inciso 3.2.1.3.

3.2.3 Comparación de los métodos de evaporación descartando la variación por muestra heterogénea.

El propósito de este ensayo es homogenizar el extracto para evitar la variación de resultados atribuidos a variaciones de composición en la muestra.

Constantes:

Se mantuvo las constantes del experimento del inciso 3.2.1.1

Variable: Método de evaporación

FDA: Por arrastre por flujo de Nitrógeno 10 cm³/min, calentando el extracto a 50°C ± 0.5°C.

Método propuesto: En rotavapor a 50 rpm y la temperatura del baño de 23°C.

Método experimental

Con el fin de descartar variaciones por muestra heterogénea, se realizaron dos extracciones de acuerdo al procedimiento del inciso 3.2.1.1, al terminar el tiempo de extracción de 2 horas, se combinan los extractos filtrados en un matraz de 2000 mL. Se tomaron 8 alícuotas de 250 mL cada una. Se tomaron 4 de ésta alícuotas se utilizó el método de evaporación FDA descrito en el inciso 3.2.1.1, en las otras 4 se utilizó el método de evaporación propuesto descrito en el inciso 3.2.1.2

El traspaso del extracto al pesafiltro se realizó utilizando lavados de 2-3 mL, hasta recuperar el total de extractos, se requieren de 4 lavados para recuperar el total de extracto.

Para evitar la degradación del extracto por el secado final en la parrilla de calentamiento, el disolvente recolectado de los lavados se deja evaporar a temperatura ambiente (en climas cálidos o en estufa a 25°C en clima frío) durante 12 horas. Se tapó ligeramente con un papel filtro para evitar la contaminación por polvo.

Caracterización del extracto por Espectroscopía Infrarroja.

Se empleo la misma metodología descrita en el inciso 3.2.1.3.

3.2.4 Evaluación del cambio de temperatura de secado (de 80°C hasta 50°C) sobre el proceso de secado final del extracto.

El propósito de este ensayo es evaluar el efecto de la temperatura de secado (desde la recomendada por la FDA 80°C hasta 50°C) sobre el porcentaje de extracto.

Variable:

Temperatura de secado: el método FDA define la temperatura de 80°C en estufa de vacío, se modifica la temperatura a 50°C.

De los extractos obtenidos en el inciso 3.2.3, se realiza lo siguiente:

- a) Se dividieron los extractos en dos porciones iguales.
- b) Se tomó su peso inicial.
- c) Se les adicionó 2 mL de disolvente nuevo.
- d) Se dejaron evaporar a temperatura ambiente por 12 horas, tapando con papel filtro para evitar contaminación.

- e) De las 8 fracciones obtenidas de cada evaporación se tomaron 4 de cada una y se secaron a la temperatura de 80°C. El resto de las fracciones se secaron a la temperatura de 50°C.
- f) Se compararon resultados, pesando nuevamente los extractos.

Caracterización del extracto por Espectroscopía infrarroja.

Se empleo la misma metodología descrita en el inciso 3.2.1.3.

3.2.5 Comparación de los métodos de evaporación descartando la variación de tiempo de estabilización de temperatura de extracción.

El propósito de este ensayo es evaluar si el tiempo que toma el disolvente en alcanzar la temperatura de extracción definida por la FDA tiene efecto sobre el porcentaje de extracto.

Constantes:

Se mantuvo las constantes del experimento del inciso 3.2.1.1, en la etapa de secado final del extracto se modifica la temperatura de secado.

Temperatura de secado: 50°C en estufa de vacío.

Se realizaron 6 repeticiones para cada variable.

Variable: Método de evaporación

FDA: Por arrastre por flujo de Nitrógeno 10 cm³/min, calentando el extracto a 50°C ± 0.5°C.

Método propuesto: En rotavapor a 50 rpm, y la temperatura del baño de 23°C.

Se mantuvieron las condiciones de extracción del método experimental descrito en el inciso 3.2.1.1. Sin embargo en la extracción se esperó a que el disolvente alcanzara la temperatura de 50°C y se adicionó la muestra, a partir de este momento se contempla el tiempo de extracción de 2 horas y estandarizar así los tiempos de extracción, ya que en los experimentos de los incisos 3.2.1 y

3.2.3 se presume que la diferencia de tiempos que tarda el disolvente en alcanzar la temperatura de extracción esté afectado los resultados.

Caracterización del extracto por Espectroscopía infrarroja.

Se empleo la misma metodología descrita en el inciso 3.2.1.3.

3.2.6 Evaluación del efecto de variación de volumen de disolvente y proporción muestra disolvente, bajo las condiciones de ambos métodos de evaporación.

El propósito de este ensayo es evaluar la variación del volumen del disolvente de extracción sobre el porcentaje de extracto. Se respectó la relación volumen/muestra.

Constantes: Se mantuvieron las condiciones de extracción del método experimental descrito en el experimento 3.2.5.

Se realizaron 6 repeticiones para cada variable.

Variables: Método de evaporación

FDA: Por arrastre por flujo de Nitrógeno 10 cm³/min, calentando el extracto a 50°C ± 0.5°C.

Método propuesto: En rotavapor a 50 rpm y la temperatura del baño de 23°C.

Volumen de extracción-peso de muestra: 500 mL (1.250 g) y 1000 mL (2.50 g).

De las condiciones anteriores se obtienen 3 métodos propuestos derivados del método establecido por la FDA, descrito en la Tabla 11.

Tabla 11
Métodos propuestos derivados del método establecido por la FDA

Método	Método de Evaporación	Volumen de disolvente
FDA	Nitrógeno	1000 mL
Método propuesto 1	Rotavapor	1000 mL
Método propuesto 2	Nitrógeno	500 mL
Método propuesto 3	Rotavapor	500 mL

3.2.6.1 Caracterización del extracto por Espectroscopía infrarroja.

Se empleo la misma metodología descrita en el inciso 3.2.1.3. en los extractos obtenidos de los métodos propuestos 1, 2 y 3.

3.2.6.2 Cromatografía de Permeación en Gel

Se seleccionó al azar un extracto de los métodos el definido por la FDA y los propuestos 1, 2 y 3. Se disolvieron en cloroformo para el análisis de distribución de Pesos Moleculares (PM) por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). Se buscaron similitudes entre ellos.

3.2.7 Evaluación del efecto de variación de volumen de disolvente y proporción muestra disolvente, sobre el peso de extractos obtenidos, bajo la condiciones de ambos métodos de evaporación.

El propósito de este ensayo es definir el comportamiento de extracción en función de los diferentes volúmenes de disolvente, y ambos métodos de evaporación. Se emplearon las películas de polietileno 1 y 2. Se realizaron 6 repeticiones para cada variable.

Constantes:

Se mantuvo las constantes del experimento 3.2.5.

Variables: Método de evaporación

FDA: Por arrastre por flujo de Nitrógeno 10 cm³/min, calentando el extracto a 50°C ± 0.5°C.

Método propuesto: En rotavapor a 50 rpm, y la temperatura del baño de 23°C.

Volumen de extracción: 250 mL (0.625 g), 500 mL (1.250 g), 750 mL (1.875 g) y 1000 mL (2.50 g).

Método experimental

Se utilizó el procedimiento de extracción y evaporación del inciso 3.2.5. Tomado en cuenta las condiciones anteriores, se realizaron las extracciones descritas en la Tabla 12, por ambos métodos de evaporación.

Tabla 12

Extracciones realizadas, para definir la grafica del comportamiento de extracción en función del volumen de disolvente, bajo las condiciones de los métodos de Evaporación; el establecido por la FDA y el propuesto.

Variable		Evaporación por arrastre de N ₂ (FDA)	Método de Evaporación Propuesto (rotavapor)	Peso de muestra
1	Volumen	250 mL	250 mL	0.625 g
2	Volumen	500 mL	500 mL	1.250 g
3	Volumen	750 mL	750 mL	1.875 g
4	Volumen	1000 mL	1000 mL	2.50 g

Caracterización del extracto por Espectroscopía infrarroja.

Se empleo la misma metodología descrita en el inciso 3.2.1.3.

3.2.8 Evaluación del efecto de pérdida de calor, durante la extracción a través de las paredes del matraz, sobre la cantidad de extracto obtenido.

Con el propósito de evaluar el efecto de la pérdida de calor durante la extracción a través de las paredes del matraz, sobre el porcentaje de extracto se realizaron las siguientes actividades.

Volumen de extracción: 1000 mL (2.50 g).

Método evaporación: En rotavapor a 50 rpm, y la temperatura del baño a 23°C.

Tomando en cuenta que en los experimentos de los incisos 3.2.7 y 3.2.8 se observó que el porcentaje de extracto aumenta conforme disminuye el volumen de extracción, se presume que el tamaño del matraz utilizado durante la extracción influya en ésta, debido a la pérdida de calor a través del área que no se mantuvo en contacto directo con la manta de calentamiento, por tal motivo se realizó una corrida para verificar este hecho, se utilizó el matraz de extracción de dos litros, a las condiciones de prueba anteriormente descritas, se cubrió el área que no estaba en contacto con la manta de calentamiento, para garantizar que no se tuvo pérdida de calor a través de la pared al medio ambiente.

3.2.9 Análisis del comportamiento de extracción al variar el volumen y emplear matraces de extracción cilíndricos, bajo la condiciones de ambos métodos de evaporación.

Este ensayo se realizó con el propósito de mejorar el control de la temperatura durante la extracción, con base en la observación de que la cantidad de extracto obtenido durante las extracciones utilizando matraces redondos, se ve afectada por pérdida de calor a través de la pared del matraz. Se utilizó el procedimiento de extracción descrito más adelante y el de evaporación del

inciso 3.2.7. Las muestras usadas fueron las películas de Polietileno 1 y 2. Se realizaron 6 repeticiones para cada variable.

El esquema de extracción propuesto en este trabajo se muestra en la Figura 11, este evitó la pérdida de calor y permitió el control de temperatura de manera constante y uniforme en toda la pared del matraz. Se alcanzó la temperatura de extracción definido por la FDA (50°C) con una variación de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$, durante las 2 horas de extracción.

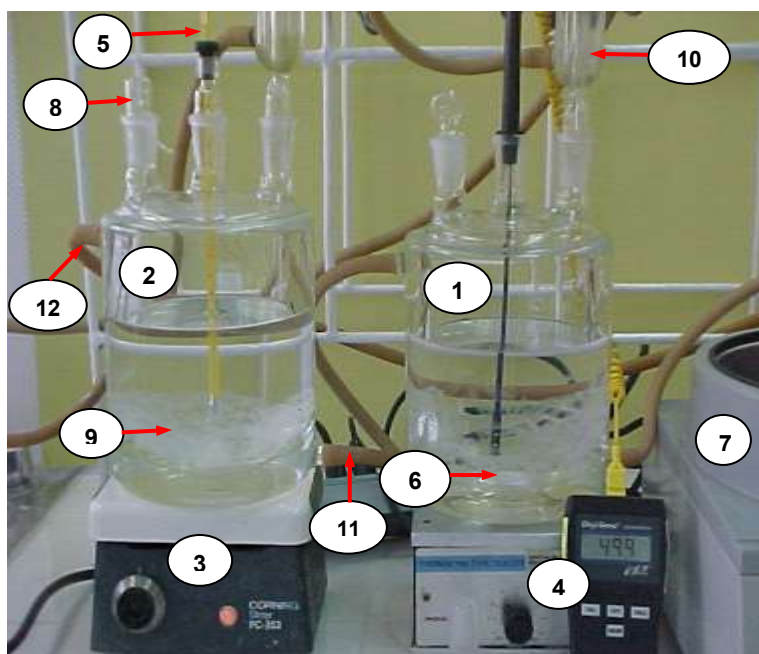


Figura 11. Esquema de extracción propuesto, utilizando matraces cilindricos enchaquetados de 2L, y baño de recirculación para el control de la temperatura de extracción.

En la Figura 11 los números corresponden a:

1. Matraz cilindrico de extracción 1, con capacidad de 2 L y 3 bocas con uniones 24/40.
2. Matraz cilindrico de extracción 2, con capacidad de 2 L y 3 bocas con uniones 24/40.

3. Parrilla de agitación magnética.
4. Termómetro digital para verificar la temperatura de extracción al inicio de la misma.
5. Termómetro de bulbo para verificar la temperatura de extracción durante el tiempo de dos horas.
6. Agitador magnético con cubierta de teflon.
7. Baño de temperatura controlada ($50^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$) con bomba de recirculación de agua para hacer pasar el agua a través de la chaqueta de calentamiento del matraz.
8. Tercera boca del matraz cerrada con tapon de vidrio unión 24/40.
9. Muestra de la película cortada de 1 pulg^2 durante la extracción.
10. Refrigerante.
11. Entrada de agua a la chaqueta de calentamiento del matraz.
12. Salida de agua a la chaqueta de calentamiento del matraz.

Con fines comparativos se presentan los arreglos propuestos por la FDA (Fig. 11) y método de prueba estándar ASTM-D5227-01⁴⁸ (Fig. 12).

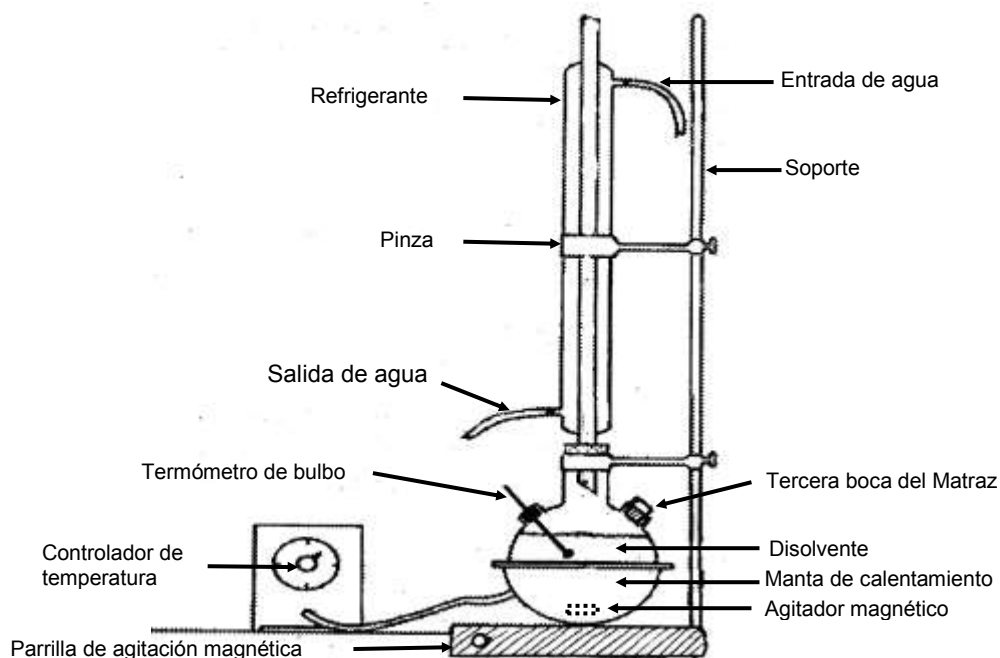


Figura 12. Sistema del método extracción definido por la FDA

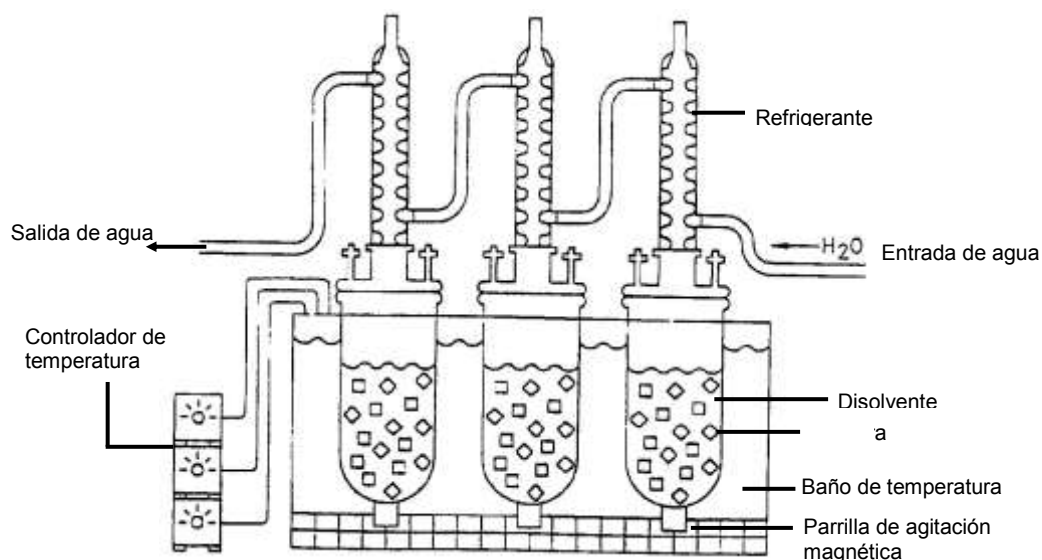


Figura 13. Sistema del método extracción recomendado de acuerdo al Método de Prueba estándar AST-D5227-01

Método experimental

Se utilizaron las muestras 1 y 2 de polietileno.

Variables

Volumen de extracción: 250 mL (0.25 g), 500 mL (0.50 g), 750 mL (0.75 g), 1000 mL (2.50 g) y 1500 mL (2.75 g).

La variable de volumen de 1500 mL (2.75 g), solo se realizó para la muestra 1, con el método de evaporación del rotavapor.

Método evaporación:

Rotavapor a 50 rpm y la temperatura del baño a 23°C.

Corriente de Nitrógeno con un flujo de 10 cm³, para obtener un goteo constante.

Extracción

- Se pesó la muestra con aproximación de 0.001 g
- Se agregó la cantidad de disolvente programada al cilindro de extracción.

- c) En las bocas del cilindro enchaquetado se colocó el refrigerante, el termómetro de mercurio con adaptador y se cerró la tercera boca con un tapón esmerilado.
- d) Se encendió el baño de temperatura controlada a 60°C para calentar el disolvente.
- e) Se inició la agitación y el flujo de agua a través de los matraces enchaquetados y el refrigerante.
- f) Cuando el disolvente alcanzó los 40-45°C (10-15 min) se disminuyó la temperatura del baño a 50°C y se permitió que el disolvente alcanzara el equilibrio térmico, se verificó que la temperatura del disolvente se encontrara en $50^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ con termómetro digital.
- g) Cuando el disolvente alcanzó la temperatura, se adicionó la muestra al matraz de extracción.
- h) Se mantuvo la extracción exactamente por dos horas después de que se agregó la muestra y el disolvente ha alcanzado la temperatura de $50^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.
- i) Al terminar el tiempo de extracción se apagó el baño de temperatura y la circulación de agua a los cilindros enchaquetados y el refrigerante.
- j) Se detuvo la agitación.
- k) Se retiró el refrigerante y el matraz de extracción.
- l) Mientras estaba aún caliente el disolvente se decantó y se filtró a través de papel filtro Whatman No. 40.
- a) Se recolectó el filtrado en un matraz Erlenmeyer.

Se realizó la prueba de ANOVA con los resultados de porcentaje de extracto obtenidos con los diferentes volúmenes y métodos de evaporación para la muestra 1, con excepción del volumen de 1500 mL.

3.2.9.1 Espectroscopía infrarroja.

Se empleó la misma metodología descrita en el inciso 3.2.1.3

3.2.9.2 Cromatografía de Permeación en Gel

Se analizaron, un extracto obtenido con 250 mL o 1000 mL seleccionados al azar, así como una muestra de la película original. Los extractos se disolvieron en Tetrahidrofurano (THF) y la película original fue colocada en el mismo disolvente para extraer compuestos solubles; . Las soluciones filtradas fueron inyectadas a un Cromatógrafo de Permeación en Gel (GPC) para obtener la distribución de Pesos Moleculares (DFPM). Se buscaron diferencias entre ellos.

3.2.10 Validación del método y volumen seleccionado

Se realizó la validación el método propuesto 3, tomando como referencia el método definido por la FDA (ver Tabla 25). Se utilizó el matraz cilíndrico para un mejor control de la temperatura de extracción.

Para llevar a cabo la validación se realizaron 30 repeticiones con el método definido por la FDA y 30 repeticiones para el método propuesto 3. Los resultados fueron analizados de acuerdo al procedimiento descrito en el inciso 3.4.2.

3.2.10.1 Cromatografía de Permeación en Gel

Para evaluar el efecto del volumen de extracción se seleccionó al azar un extracto de los obtenidos con 500 mL y 1000 mL (inciso 3.2.11) así como uno de 250 mL (inciso 3.2.10). Se disolvieron en THF para el análisis de distribución de Pesos Moleculares (PM) por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

3.3 ANÁLISIS DE EXTRACTOS.

3.3.1 Cuantificación

- a) Se calculó el porcentaje de fracción máxima extraíble (%Fme) de acuerdo a la ecuación:

$$\%Fme = \frac{(W_3 - W_2)}{W_1} 100 \quad (40)$$

donde:

%Fme = % de Fracción Máxima extraíble en hexano a 50°C

W_1 = Peso de muestra de Polietileno, expresado en gramos

W_2 = Peso del pesafiltro, expresado en gramos

W_3 = Peso de extracto + peso del pesafiltro, expresado en gramos

- b) Se promedió el valor obtenido de las 6 repeticiones para cada una de las variables para obtener el valor promedio y el %CV.
- c) Se compararon los resultados obtenidos para cada una de las variables.
- d) Se realizó un blanco de disolvente, para cada uno de los métodos de evaporación (arrastre por corriente de nitrógeno y rotavapor) para la corrección en los extractos obtenidos en las muestras.

3.4 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

En el tratamiento estadístico de datos, se utilizaron los resultados obtenidos en las extracciones usando los cilindros enchaquetados (inciso 3.2.10). La confiabilidad de estos resultados fue mayor debido al mayor control de la variación en temperatura.

3.4.1 Secuencia para el tratamiento estadístico de datos

- Definir una Hipótesis
- Determinar el nivel de confianza
- Buscar valores en tablas
- Aplicar la fórmula al resultado obtenido
- Conclusión de la Hipótesis

3.4.2 Comparación de la variable del Método de Evaporación: Arrastre con corriente de Nitrógeno y rotativo.

Se utilizó el procedimiento descrito en el inciso 2.7.3.1 para comparar los perfiles de distribución F (Fisher), y evaluar, a través de la aceptación o rechazo de una hipótesis, si existe diferencia significativa entre los métodos de evaporación.

Hipótesis propuesta: El método de evaporación utilizado para la concentración del extracto no tiene efecto considerable sobre el porcentaje de extracto.

3.4.3 Análisis de varianza (ANOVA) de resultados de extracto con diferente volumen y método de evaporación

Se utilizó el procedimiento descrito en el inciso 2.7.3.2. Hipótesis propuesta: El volumen y el método de evaporación utilizados para la extracción no tienen efecto sobre el porcentaje de extracto.

3.4.4 Validación del método propuesto 3

Se compararon los promedios (\bar{X}) y desviaciones estándar de los resultados de los porcentajes de extracto con 500 mL y 1000 mL, obtenidos en el inciso 3.2.12, y se aplicó la prueba de Fisher para determinar su similitud estadística.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA

4.1.1 Película multicapa. Primer lote

4.1.1.1 Espectroscopía Infrarroja

Los espectros IR obtenidos por transmisión y Reflectancia Total Atenuada (ATR) o Infrarrojo de superficie; de la película multicapa correspondiente al primer lote (película 1), se presentan en la Figura 14. En el espectro infrarrojo obtenido por transmisión (curva de color azul) se observan señales en el intervalo de **2800-3000** cm^{-1} asociadas a compuestos orgánicos en general.

Por otra parte, el Espectro IR por ATR en el lado interno de la película (curva de color negro), muestra señales de compuestos orgánicos y otras, aproximadamente en **1460** cm^{-1} que nos indican la presencia de compuestos alifáticos (CH_2 -), en **1370** cm^{-1} correspondientes a grupos metilo (CH_3 -) y a **720** cm^{-1} encontradas solamente en compuestos con secuencias largas de metilenos ($-\text{CH}_2-$). De acuerdo con éstos resultados, el material es polietileno (PE). Considerando los resultados de transmisión y los de ATR se puede decir que la película contiene poliamida y polietileno.

Finalmente el Espectro IR por ATR en el lado externo (curva verde) de la película muestra las señales de grupos alifáticos (CH_2 - y CH_3 -), además de grupos de aminas primarias y amida característicos de Nylon. De acuerdo con esto la película está constituida por PE y Nylon.

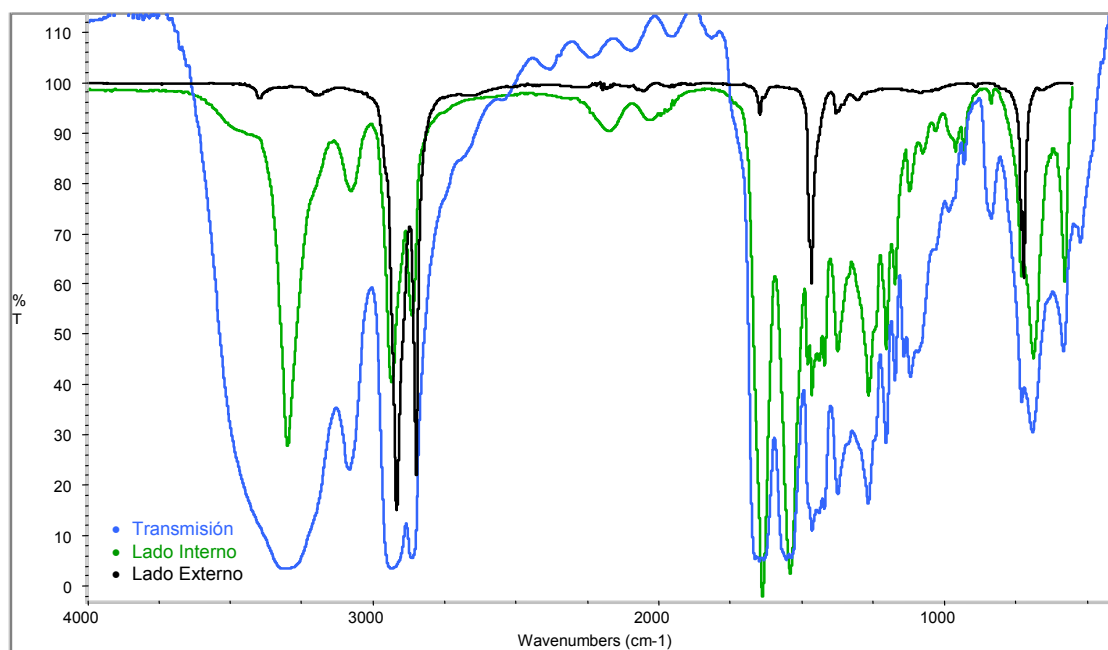


Figura 14. Espectros IR de la película multicapa, transmisión y ATR, por ambos lados de la película original.

Los Espectro IR por ATR de las capas separadas se muestran en la Figura 15. La capa de PE se disolvió con xileno caliente; de la película restante, se obtuvo el espectro ATR (curva de color negro) por el lado de la unión (lado 1) con la capa de PE. Se observa una señal muy ancha aproximadamente en 3400 cm^{-1} que corresponde a grupos hidroxilo (O-H), así como un doblete en 1400 cm^{-1} y una señal en 1050 cm^{-1} las cuales indican la presencia del grupo C-O de un alcohol primario. Lo anterior describe la estructura característica del un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH), ampliamente utilizado en el mercado del empaque como adhesivo entre PE y Nylon, en la elaboración de películas multicapa.

El Espectro IR por ATR de la cara externa (lado 2), curva de color verde, mostró las señales descritas anteriormente para el Nylon lo que indica que no hubo cambios químicos asociados con la disolución del PE.

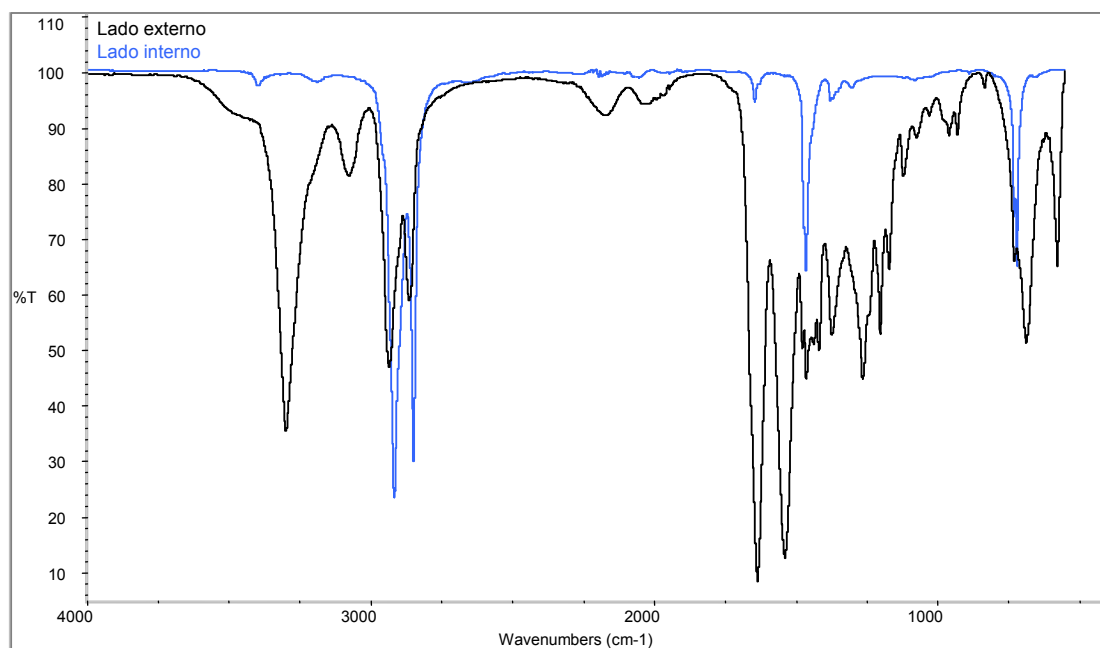


Figura 15. Espectros por ATR de las capas separadas de película multicapa.

Se realizó una búsqueda de espectros en la biblioteca del equipo que comprobó la estructura de la película bicapa a base de PE y Nylon.

Esta misma secuencia de identificación por Espectroscopía Infrarroja, se realizó para las 11 películas multicapa que fueron proporcionadas por la empresa particular, encontrando el mismo comportamiento para todas ellas. Los datos se resumen en la Tabla 13.

4.1.1.2 Determinación de espesor

Inicialmente se midió el espesor de las películas sin tratamiento. Después de la disolución de la capa de polietileno con xileno caliente a ebullición, se volvió a medir el espesor de la película que quedó sin disolver (nylon). Con la diferencia de espesor se obtiene el correspondiente al PE. El valor promedio de diez lecturas del espesor de las capas de PE y Nylon se resume en la Tabla 13.

Tabla 13
Resumen de medición de espesores y proporción de los componentes
en las películas multicapa.

Parámetro Muestra	Espesor Total de la Película mm (pulgadas)	Capa no disuelta (Nylon)	Parte disuelta en Xileno (PE)
1	0.082 (0.0032)	0.0193	0.0631
2	0.069 (0.0027)	0.0140	0.0548
3	0.074 (0.0029)	0.0120	0.0623
4	0.079 (0.0031)	0.016	0.0929
5	0.079 (0.0031)	0.018	0.0608
6	0.084 (0.0033)	0.017	0.0688
7	0.087 (0.0034)	0.021	0.0665
8	0.076 (0.0030)	0.017	0.0712
9	0.079 (0.0031)	0.017	0.0626
10	0.078 (0.0031)	0.018	0.0601
11	0.069 (0.0027)	0.017	0.0521

De acuerdo con los datos de la Tabla 13, el espesor de la capa de nylon se encuentra en el intervalo de 0.012 a 0.029 mm mientras que la de PE se encontró entre 0.051 y 0.093 mm. Las variaciones observadas, la variación normal en el proceso de la elaboración de la película.

4.1.1.3 Microscopía Óptica

De acuerdo a la identificación realizada anteriormente por Espectroscopía Infrarroja por transmisión y ATR, se observó que las películas eran de una estructura multicapa, por lo tanto fue necesario realizar un estudio de microscopía óptica para comprobar la estructura de la película.

La estructura de la película multicapa No. 8 por MOP a 400 aumentos se muestra en la Figura 16, observada. Con la ayuda de la identificación obtenida por ATR anteriormente, se puede confirmar que su composición presenta 3 capas, distribuidas de la siguiente forma: PE/EVOH/Adhesivo/Nylon/PE.

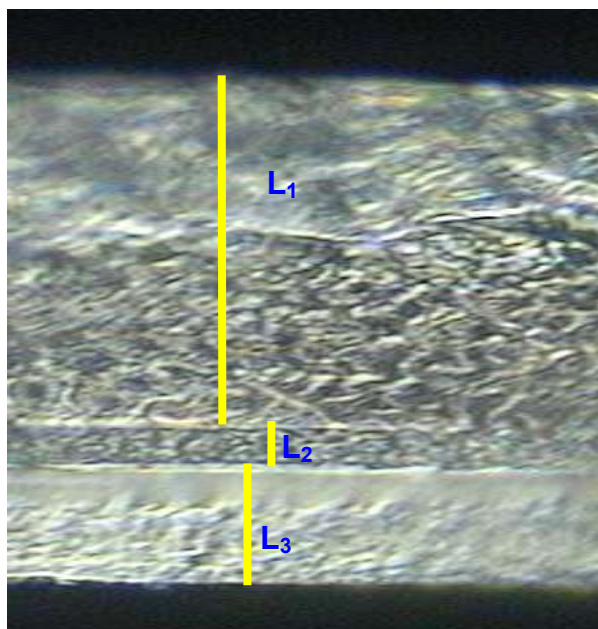


Figura 16. Fotografía de Microscopía Óptica a 400 aumentos de la película multicapa, presentando sus 3 capas principales en su composición: L₁ - capa de PE, L₂ - capa de Nylon, L₃ - capa de PE.

La identificación de las capas previamente obtenidas por Espectroscopía Infrarroja pero ahora mediante la medición de los espesores por MOP se resume en la Tabla 14. En este caso el ancho de cada una de las capas que componen la película de la muestra No. 8, correlaciona con los datos obtenidos en la medición de espesores por micrómetro (muestra No. 8 de Tabla 13).

Tabla 14
Identificación de capas de la película multicapa

Capa	Orientación en película	Material	Espesor (mm)
L ₁	Lado Interno	PE	0.0533473
L ₂	Adherida al lado Interno	Nylon	0.0059909
L ₃	Lado Externo	PE	0.0172788
Espesor de la película =			0.0766170

El adhesivo utilizado generalmente para unir el PE y el Nylon es EVOH, el cual pudo observarse en la Figura 16 como una línea blanca muy delgada y posteriormente por Calorimetría Diferencial de Barrido (ver Fig. 17). No se pudo medir este espesor directamente con el microscopio por lo que se calculó su espesor a partir del espesor total de la película y las capas en la Figura 16; el valor aproximado obtenido fue de 0.00143 mm (1.43 μ m).

El resto de las películas presentan estructura similar, con variaciones en el espesor en cada una de las capas, lo cual indica que se tienen diferentes proporciones de los materiales que la componen. Este es un comportamiento característico en la empresa del empaque, debido a que las proporciones de los materiales se realizan con 5-10 % de variación en su elaboración comercial.

4.1.1.4 Calorimetría Diferencial de Barrido

El termograma correspondiente a la segunda corrida de la película de la muestra No. 8 es mostrado en la Figura 17. Se observan dos endotermas que corresponden a las zonas de fusión, una en la región de polietileno de baja densidad (punto 1): 110°C-115°C y otra (punto 2) en la región del nylon 11 o nylon 12: 193°-196°C. Además, se observó una fusión en 180°C (punto 3), que corresponde a la temperatura de fusión del EVOH.

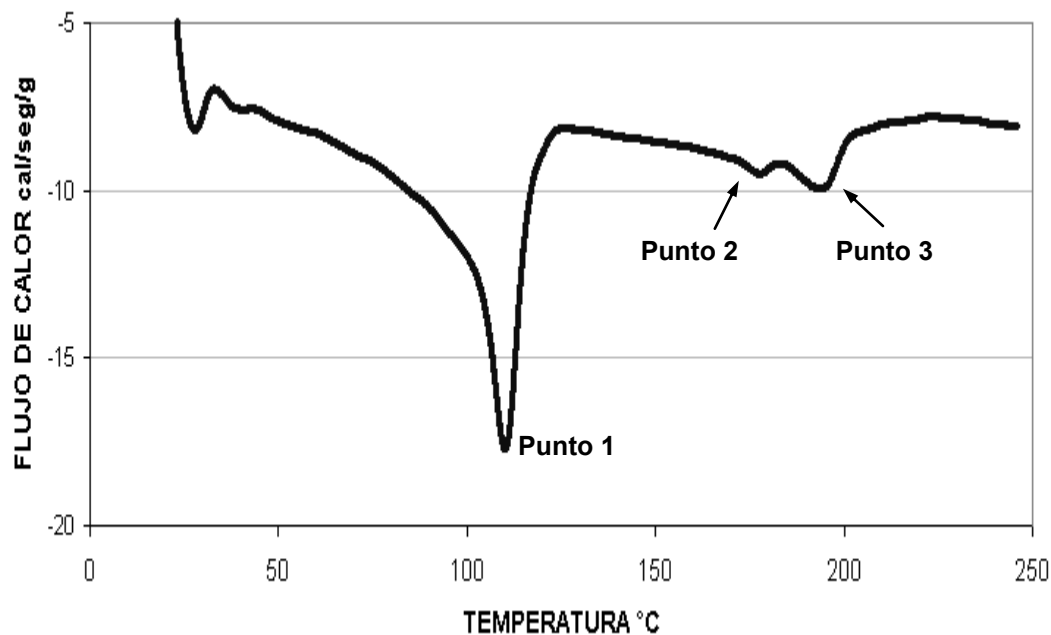


Figura 17. Termograma de la película multicapa Nylon-Polietileno. Punto 1.- Fusión del PE, Punto 2.- fusión del EVOH, Punto 3.- Fusión del Nylon.

En la determinación de las fusiones por calorimetría diferencial de barrido de las demás películas, muestran comportamiento similar a la película de la muestra 8, presentando las endotermas correspondientes al polietileno y el nylon. No hay variaciones considerables en los puntos de fusión, sin embargo de acuerdo a sus capacidades caloríficas medidas, se estima que los materiales se encuentran en diferentes proporciones en las películas sometidas al ensayo.

En algunos termogramas, la fusión a 180°C aparece en forma menos clara que en la película de la muestra No. 8, es posible que haya variaciones de concentración de EvOH en las diferentes muestras analizadas.

Las proporciones de los materiales (nylon-PE) en las películas se observa claramente en las endotermas. Lo cual también se pudo ver en MOP por la diferencia de espesores entre las capas que componían el total de la película. Estos resultados confirman los de infrarrojo y microscopía.

Se encontró que el Nylon presente en la película corresponde a Nylon 11, ya que es insoluble en ácido fórmico a temperatura ambiente y en caliente; el espectro de FTIR (Figura 15) y el punto de fusión (Figura 17) corresponden a una poliamida.

4.1.1.5 Densidad por columna de gradiente

Se determinó la densidad de las 11 películas, los resultados se encontraron dentro de un intervalo de densidades de 0.92-0.96 g/cm³ las cuales se presentan en la Tabla 15. La densidad de las películas se encuentra entre las densidades del PE (0.91-0.97 g/cm³) y el Nylon (1.11-1.14 g/cm³) seguramente debido a las diferencias en las proporciones de sus componentes (Tabla 13).

4.1.1.6 Resultados globales

Los resultados de la caracterización de las 11 películas multicapa proporcionadas por la empresa se resumen en la Tabla 15.

Tabla 15
Resumen de datos de la caracterización de la película multicapa

Parámetro Muestra	ATR-IR Capa interna.	ATR-IR Capa media.	DENSIDAD a 23°C g/cm ³	DSC: fusión °C Tm 1 Tm 2		Espesor Película Total mm (pulgadas)
1	Polietileno	Nylon	0.9577	111.26	193.0	0.082 (0.0032)
2	Polietileno	Nylon	0.9521	109.88	194.96	0.069 (0.0027)
3	Polietileno	Nylon	0.9553	109.68	195.78	0.074 (0.0029)
4	Polietileno	Nylon	0.9613	113.16	195.87	0.079 (0.0031)
5	Polietileno	Nylon	0.9602	111.77	196.39	0.079 (0.0031)
6	Polietileno	Nylon	0.9506	111.47	196.82	0.084 (0.0033)
7	Polietileno	Nylon	0.9649	111.43	195.93	0.087 (0.0034)
8	Polietileno	Nylon	0.9256	111.94	180.44 y 196.02	0.076 (0.0030)
9	Polietileno	Nylon	0.9568	112.75	197.13	0.079 (0.0031)
10	Polietileno	Nylon	0.9599	112.35	196.40	0.078 (0.0031)
11	Polietileno	Nylon	0.9511	113.03	196.70	0.069 (0.0027)

La comparación de las características de las películas con las especificaciones de la FDA se muestra en la Tabla 16, en la que se observa que el material cumple con los criterios definidos como apropiados para ser aplicados en los ensayos de extracción. Debido a que el Nylon es insoluble en hexano, se espera que no tenga influencia en los resultados de extracción, por lo tanto se tratan como PE por ser el material que estará en contacto con el alimento.

Tabla 16
Especificaciones FDA en la caracterización de la película
para empaque de alimentos

Parámetro	Especificación FDA	Muestras	Cumple
Densidad	0.85-1.00 (PE), y no menor a 0.92 (copolímero de PE)	0.92 - 0.96	Sí
Espesor	No mayor a 0.1016 mm (0.004 pulgada)	0.027 - 0.033	Sí
Punto de fusión	No especificado.	109 -113 (PE) 195 -197 (Ny)	N/A

De las 11 películas caracterizadas se eligieron 4, de acuerdo a los resultados, por su representatividad con el total de ellas. La muestra 3 por tener la mayor proporción de PE; la muestra 6 por sus proporciones de PE y Nylon medios; la muestra No. 7 por tener el mayor espesor y densidad media de las muestras; y la muestra No. 8 por ser la de menor densidad. Estas películas se eligieron para realizar posteriormente las extracciones en hexano y determinar si la presencia de Nylon influye en las extracciones; además es posible que sean extraídos algunos adhesivos utilizados para unir el PE y el Nylon.

De las muestras analizadas, se volvieron a caracterizar las muestras No. 3 y No. 8 de lotes diferentes a los iniciales.

4.1.2. Película multicapa. Muestra 3 y Muestra 8. Segundo lote

4.1.2.1 Espectroscopía Infrarroja

Los Espectros IR obtenidos por Reflectancia Total Atenuada (ATR) de las muestras No. 3 y 8 se ilustran en las Figuras 18 y 19 respectivamente, en las cuales se observa se mantiene la estructura descrita anteriormente (Fig. 12); por el lado interno muestra las bandas características de PE y por el lado externo las bandas del Nylon, por tanto por Espectroscopía Infrarroja no muestran diferencias significativas con las evaluadas en el inciso 4.1.1.

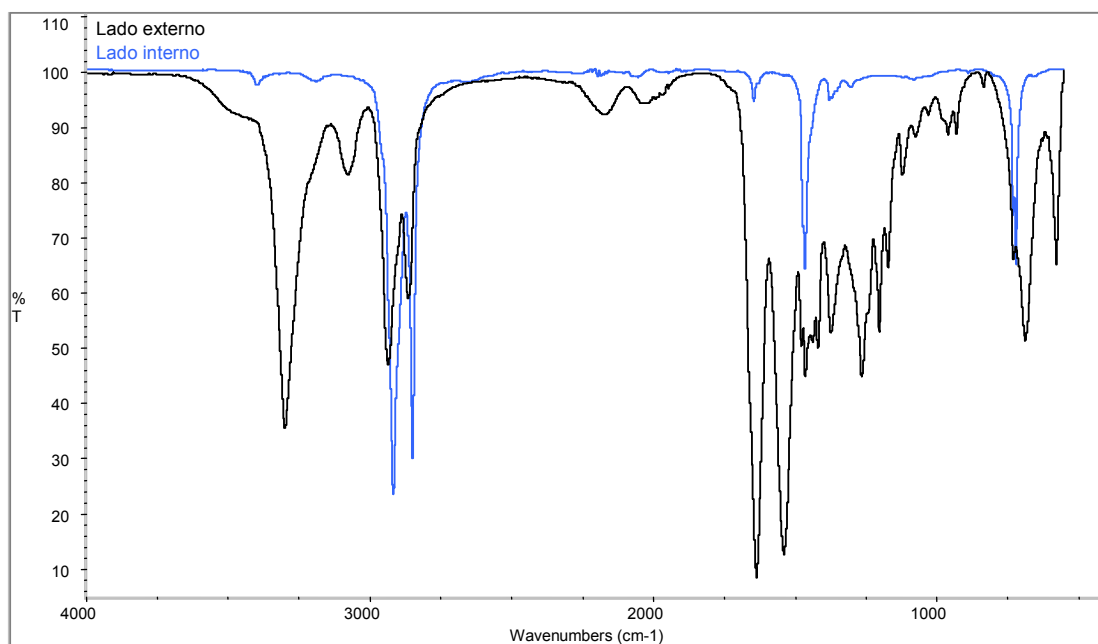


Figura 18. Espectros Infrarrojos de la película multicapa 3, transmisión y ATR, por ambos lados de la película.

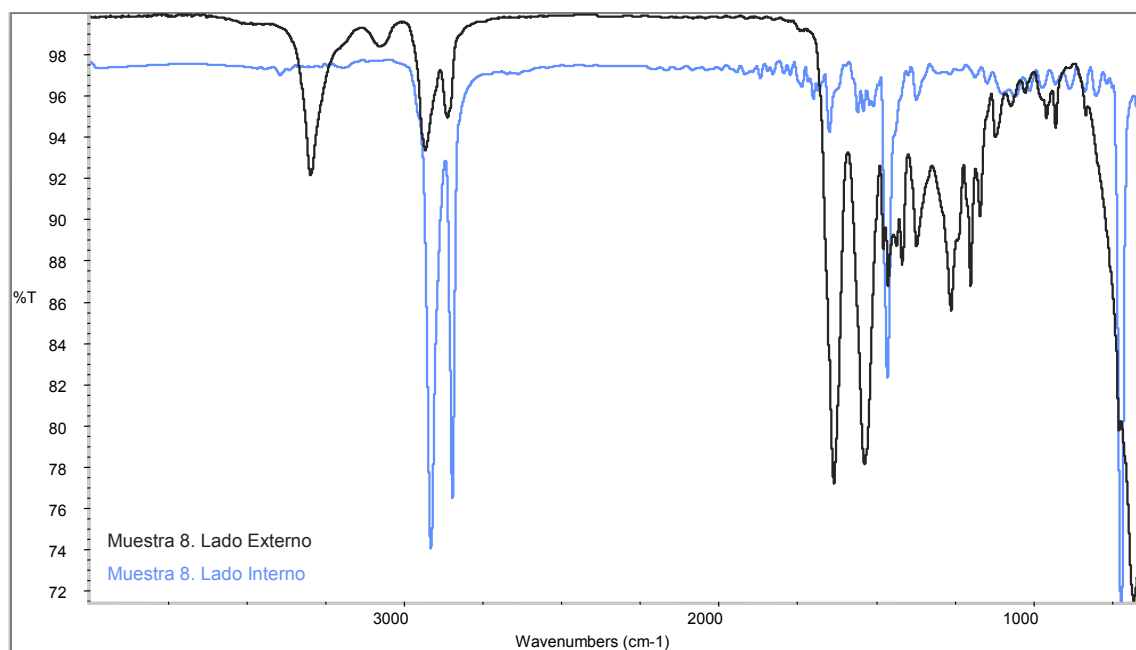


Figura 19. Espectros Infrarrojos de la película multicapa 8, transmisión y ATR, por ambos lados de la película.

4.1.2.2 Determinación de espesor

Se midió el espesor total de las películas. Después de la disolución de la capa de polietileno con xileno caliente a ebullición, se volvió a medir el espesor de la película que quedó sin disolver (Nylon). Con el espesor medido de la película inicial menos el espesor del Nylon, se calculó el espesor aproximado correspondiente al PE que quedó disuelto en el xileno. El valor promedio de diez lecturas del espesor de las capas de PE y Nylon se resume en la Tabla 17.

Tabla 17
Resumen de medición de espesores y proporción de componentes
de las películas multicapa de las muestras 3 y 8

Parámetro Muestra	Espesor Total de la Película mm (pulgadas)	Capa no disuelta (Nylon)	Parte disuelta en Xileno (PE)
3	0.082 (0.0031)	0.013	0.069
8	0.081 (0.0032)	0.014	0.068

De acuerdo con los datos de la Tabla 17, el espesor de la capa de nylon se encuentra en aproximadamente en 0.0135 mm mientras que la de PE se encontró entre 0.0685 mm. Al comparar los resultados de espesor total y PE disuelto, con los obtenidos inicialmente en el inciso 4.1.1 (Tabla 13), se observaron variaciones de las muestras No. 3 y 8.

4.1.2.3 Microscopía Óptica

Como ya se conocía por la evaluación anterior (inciso 4.1.1) que se tenía películas multicapa, se realizó nuevamente un estudio de microscopia óptica para comprobar la estructura de la película. Se observó diferencias en las proporciones de las capas que la componen por MOP 400 aumentos de las muestras 3 y 8, las fotografías obtenidas se presentan en las Figuras 20 y 21 respectivamente.

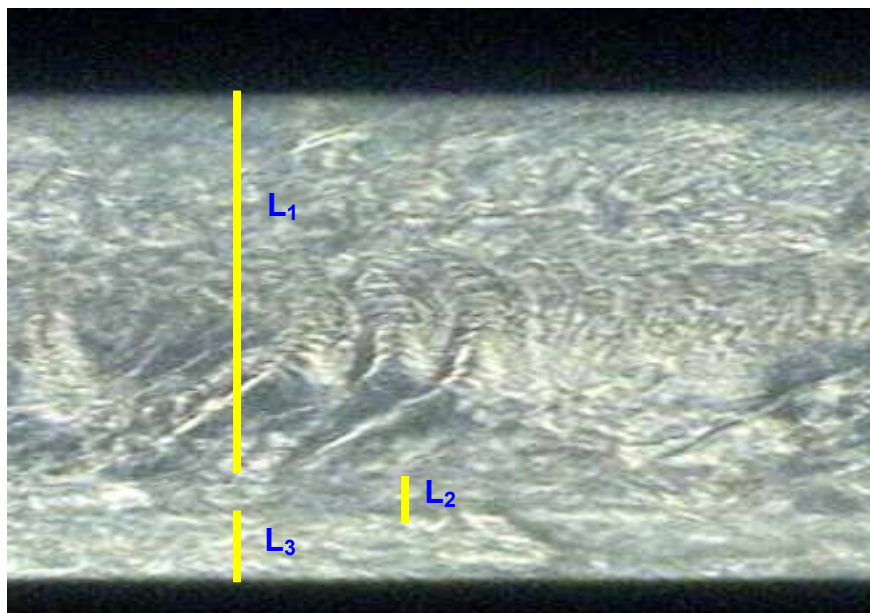


Figura 20. Fotografía de Microscopía Óptica a 400 aumentos de la película multicapa No. 3, presentando sus 3 capas principales en su composición: L₁ - capa de PE, L₂ - capa de Nylon, L₃ - capa de PE.

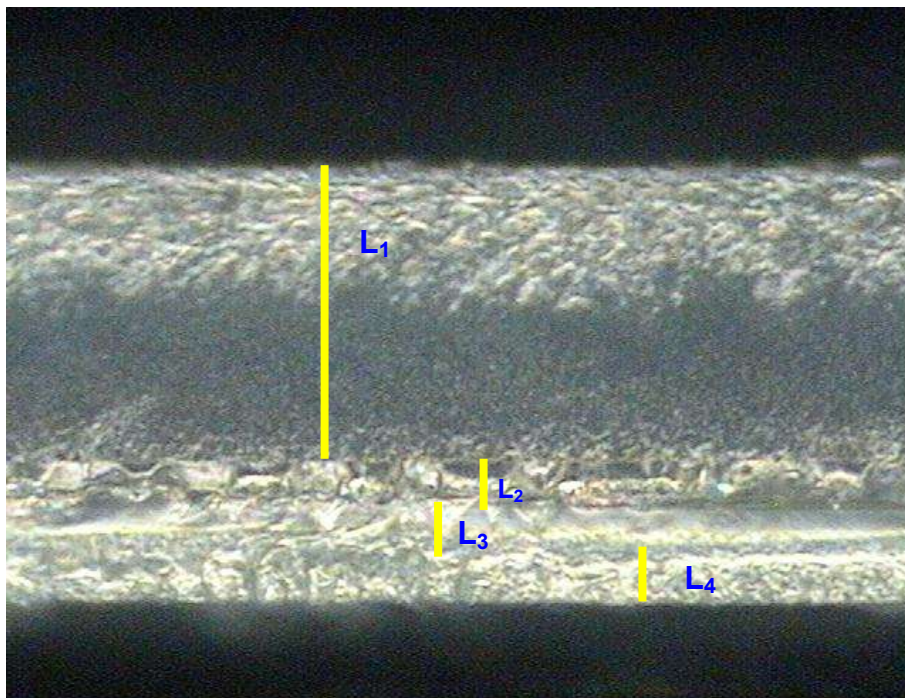


Figura 21. Fotografía de Microscopía Óptica a 400 aumentos de la película multicapa No. 8, presentando sus 3 capas principales de su composición: L₁ - capa de PE, L₂ - capa de adhesivo, L₃ - capa de Nylon, L₄ - capa de PE.

Las dimensiones de las capas identificadas por Espectroscopía Infrarroja se midieron utilizando microscopía (MOP) los resultados se resumen en las Tablas 18 y 19. El espesor de la capa de adhesivo tiene un espesor similar al de la película reportada en el inciso 4.1.1. El espesor de cada una de las capas que componen la película de las muestras No. 3 y 8, correlaciona con los datos obtenidos en la medición de espesores por micrómetro (Tabla 17).

Tabla 18

Medición de espesores por MOP de capas de la película multicapa de la muestra No. 3

Capa	Orientación en película	Material	Espesor (mm)
L ₁	Lado Interno	PE	0.0108808
L ₂	Adherida al lado Interno	Nylon	0.0060440
L ₃	Lado Externo	PE	0.0644214
Espesor total de la película =			0.0813470

Tabla 19

Medición de espesores por MOP de capas de la película multicapa, muestra No. 8

Capa	Orientación en película	Material	Espesor (mm)
L ₁	Lado Interno	PE	0.0139274
L ₃	Adherida al lado Interno	Nylon	0.0067357
L ₄	Lado Externo	PE	0.0706630
Espesor total de la película =			0.0913261

Al comparar estos resultados de espesor (Medición 2) con los obtenidos en el punto 4.1.1 (Medición 1) correspondientes al primer lote de películas, se observaron diferencias (Tabla 19), principalmente en la muestra No. 8. Las muestras actuales tiene mayor espesor aproximadamente un 6% de incremento en la muestra No. 3 y 21% en la muestra No. 8, aunque se mantuvo la estructura polimérica de capas (Tabla 8).

Tabla 20

Comparación de espesores de capas de las películas multicapa, muestras No. 3 y 8

Parámetro Muestra	Medición 1 (4.1.1) espesor (mm)	Medición 2 (4.1.2.2) espesor (mm)	Diferencia en espesor (mm)
3	0.0691702	0.0813470	0.0121768
8	0.0766170	0.0913261	0.0147091

4.1.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido

El termograma obtenido para la muestra No. 3 (Fig. 22) presentó similitudes en las fusiones con respecto a los obtenidos anteriormente. Sin embargo, en la muestra No. 8 (Fig. 23) se observó variación en el comportamiento de fusión del punto 4.1.1 (Figura 17 y Tabla 14), esto es seguramente debido a variaciones en el espesor de la capa de adhesivo. De acuerdo con éstos resultados los materiales se encuentran en diferentes proporciones en las películas sometidas al ensayo.

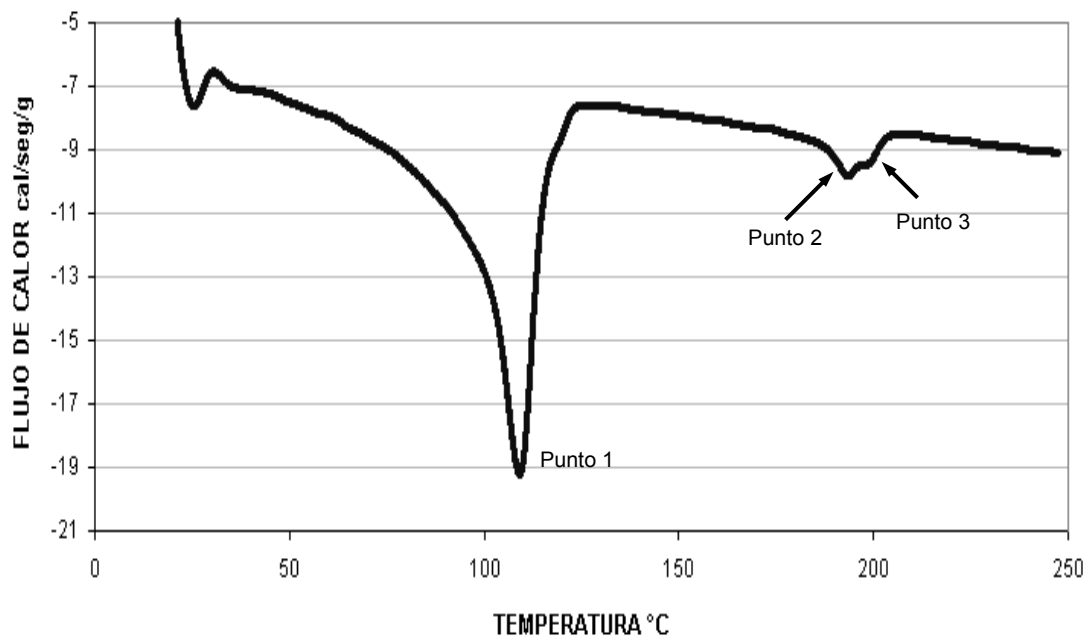


Figura 22. Termograma de la película multicapa Nylon-Polietileno, Muestra No. 3. Punto 1 - Fusión del PE, Puntos 2 y 3 - Fusión del Nylon.

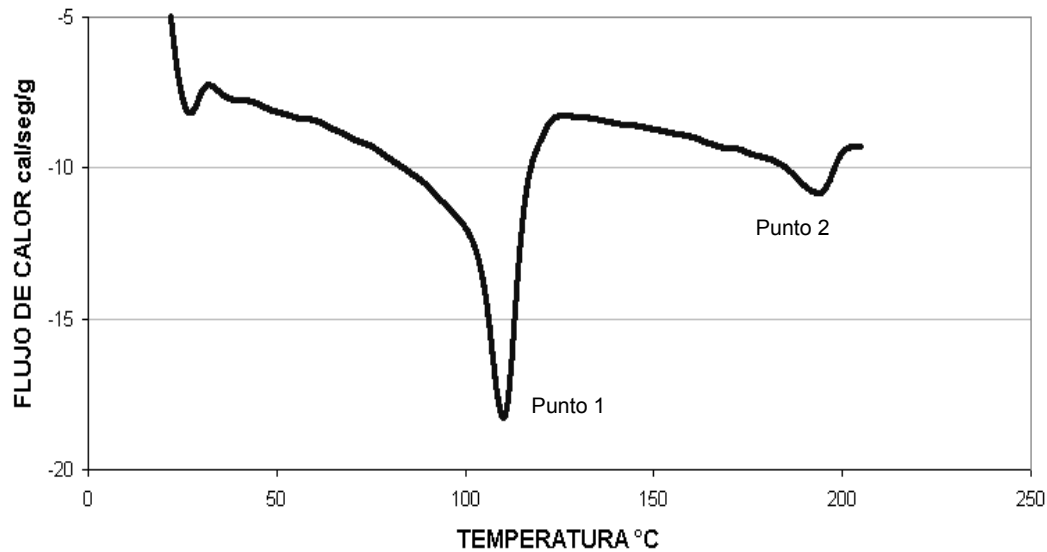


Figura 23. Termograma de la película multicapa Nylon-Polietileno, Muestra No. 8. Punto 1 - Fusión del PE y Punto 2 - Fusión del Nylon.

4.1.2.5 Densidad por columna de gradiente

Las densidades se midieron por la técnica de columna de gradiente. Se obtuvo una densidad de 0.9485 g/cm³ y 0.9468 g/cm³ para las muestras No. 3 y 8 respectivamente. Se observaron variaciones importantes en los valores de densidad (Tablas 21 y 22) seguramente debido a las diferencias en las proporciones de sus componentes, como ya se observó en MOP y Calorimetría.

4.1.2.6 Resultados globales

Los resultados de la caracterización de las muestras No. 3 y 8, se muestran en las Tablas 21 y 22 para el primero y segundo lotes respectivamente.

Tabla 21

Resumen de datos de la caracterización de las películas multicapa 3 y 8 del primer lote.

Parámetro Muestra	ATR-IR Capa interna.	ATR-IR Capa media.	DENSIDAD a 23°C g/cm ³	DSC: fusión °C Tm 1 Tm 2		Espesor Película Total mm (pulgadas)
3	Polietileno	Nylon	0.9553	109.68	195.78	0.074 (0.0029)
8	Polietileno	Nylon	0.9256	111.94	180.44 y 196.02	0.074 (0.0029)

Tabla 22

Resumen de datos de la caracterización de las películas multicapa 3 y 8 del segundo lote.

Parámetro Muestra	ATR-IR Capa interna.	ATR-IR Capa media.	DENSIDAD a 23°C (g/cm ³)	DSC: fusión °C Tm 1 Tm 2		Espesor Película Total mm (pulgadas)
Muestra 3	Polietileno	Nylon	0.9485	109.37	193.67 y 198.54	0.081 (0.0020)
Muestra 8	Polietileno	Nylon	0.9468	109.97	182.58 y 196.48	0.098 (0.0024)

Estas películas multicapa también cumplen con los criterios definidos por la FDA como apropiados para ser evaluadas en los ensayos de extracción, y muestran la misma estructura que las del primer lote. Sin embargo, la variación en las proporciones de los materiales que la componen, cambios en los termogramas y densidad, son importantes en su conjunto, lo cual sería un factor a considerar para las pruebas de extracción. Por lo que se descartó utilizar películas coextruídas para la estandarización del método FDA.

4.1.3 Película comercial de Polietileno

4.1.3.1 Película 1

4.1.3.1.1 Espectroscopía Infrarroja

El Espectro IR de la película se muestra en la Figura 24. La señal aproximadamente a **1460** cm^{-1} indica la presencia de compuestos alifáticos ($-\text{CH}_2-$), a **1370** cm^{-1} grupos metilo (CH_3-) y a **720** cm^{-1} secuencias largas de la unidad monomérica ($-\text{CH}_2-$)_x. Las tres son bandas características del PE de acuerdo a la búsqueda de espectros en la biblioteca del equipo.

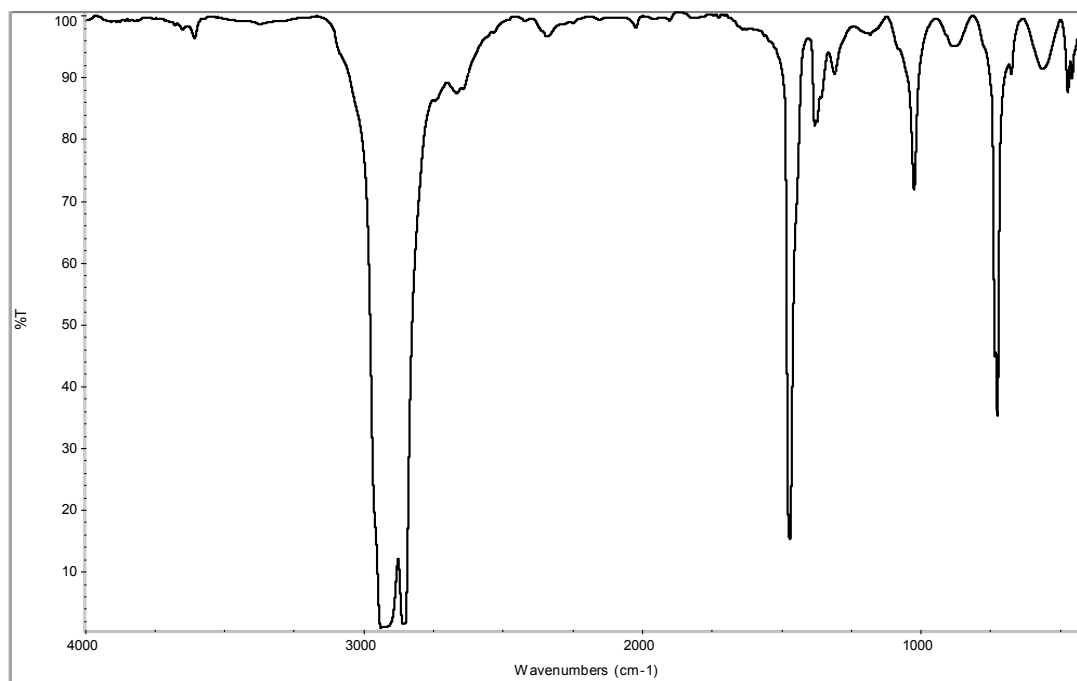


Figura 24. Espectro Infrarrojo de la película 1 de polietileno.

4.1.3.1.2 Determinación de espesor

En la medición del espesor con micrómetro se obtuvo un valor medio de 0.022 mm con una desviación estándar de 0.001.

4.1.3.1.3 Microscopía Óptica

Se realizó el estudio de Microscopía Óptica a 200 aumentos para confirmar la estructura de la película, de acuerdo a la identificación realizada anteriormente por Espectroscopía Infrarroja. La estructura de la película de PE se muestra en la Figura 25, donde se aprecia que la muestra es una película monocapa.

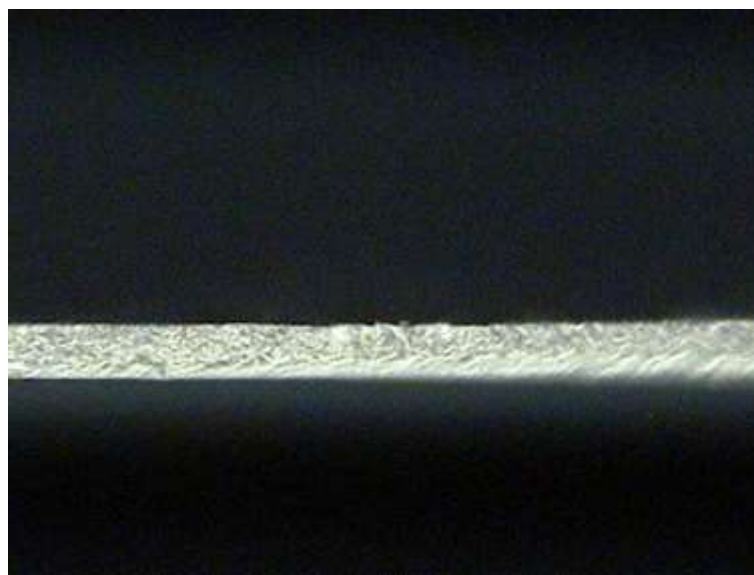


Figura 25. Fotografía de Microscopía Óptica a 200 aumentos de la película 1 de polietileno (PE).

4.1.3.1.4 Calorimetría Diferencial de Barrido

El termograma correspondiente a la segunda corrida se muestra en la Figura 26, observándose una endoterma con dos cambios térmicos, en 108°C y 122°C. Esto indica que la muestra está constituida por una mezcla de polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

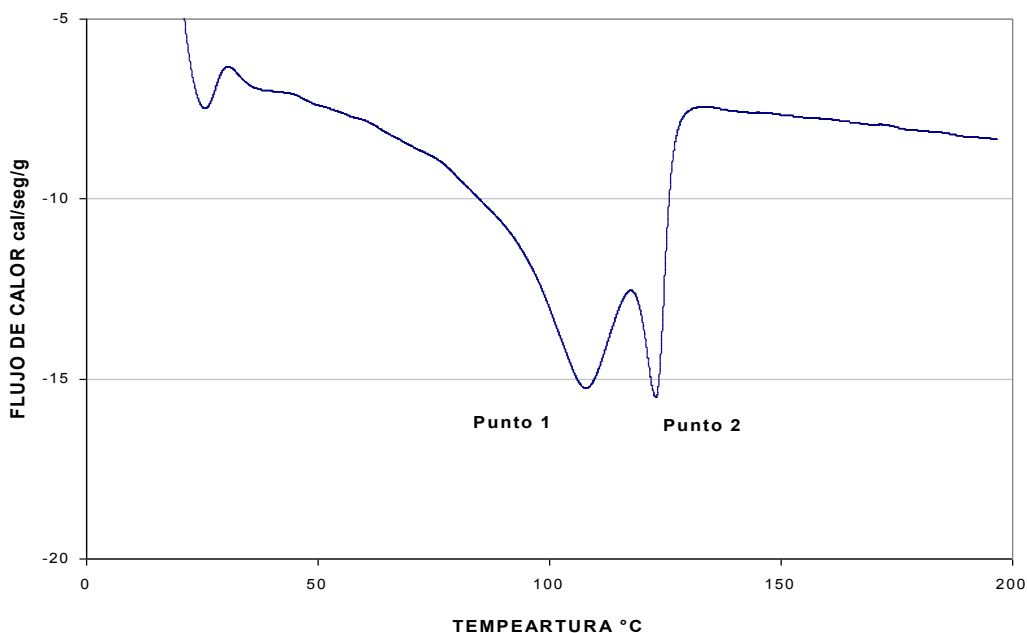


Figura 26. Termograma de la película 1 de Polietileno.

4.1.3.1.5 Densidad por columna de gradiente

Se determinó la densidad de la película de $D = 0.9207 \text{ g/cm}^3$ con una desviación estándar de 0.0002.

4.1.3.1.6 Resumen de resultados de la película 1

El resumen de resultados de la caracterización de la película 1 de polietileno se muestra en la Tabla 23, así como la comparación con las especificaciones de la FDA, en el cual se muestra que el material cumple con los criterios definidos como apropiados para ser aplicados en los ensayos de extracción.

Tabla 23

Resumen de datos de la caracterización de la película 1 monocapa.

Parámetro	Especificación FDA	Resultado	Cumple
Identificación	Polietileno	Polietileno	Sí
Densidad	0.85-1.00 (PE), y no menor a 0.92 (copolímero de PE)	0.9207 g/cm^3	Sí
Espesor	No mayor a 0.1016 mm (0.004 pulgada)	0.022 mm	Sí
Punto de Fusión	No especificado	109°C y 122°C	No aplica

4.1.3.2 Película 2

4.1.3.2.1 Espectroscopía Infrarroja

El Espectro IR de la película se muestra en la Figura 27. La señal aproximadamente a 1460 cm^{-1} indica la presencia de compuestos alifáticos ($-\text{CH}_2-$), a 1370 cm^{-1} grupos metilo (CH_3-) y a 720 cm^{-1} secuencias largas de la unidad monomérica $(-\text{CH}_2-)_x$. Las tres son bandas características del PE, además la señal a 1030 cm^{-1} , correspondiente a polietileno copolímero.

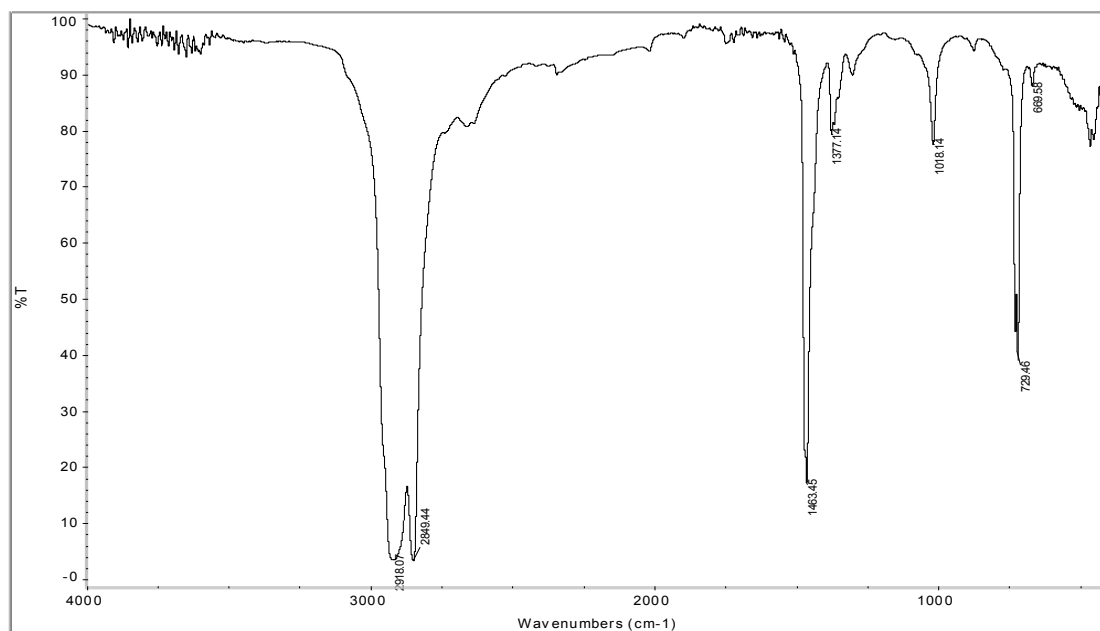


Figura 27. Espectro Infrarrojo de la película 1 de polietileno.

4.1.3.2.2 Determinación de espesor

En la medición del espesor con micrómetro se obtuvo un valor medio de 0.021mm con una desviación estándar de 0.001.

4.1.3.2.3 Microscopía Óptica

Se realizó el estudio de microscopía óptica a 200 aumentos para confirmar la estructura de la película de acuerdo a la identificación realizada anteriormente por Espectroscopía Infrarroja por transmisión. La estructura de la película de PE se muestra en la Figura 28 donde se aprecia una sola capa en la muestra.

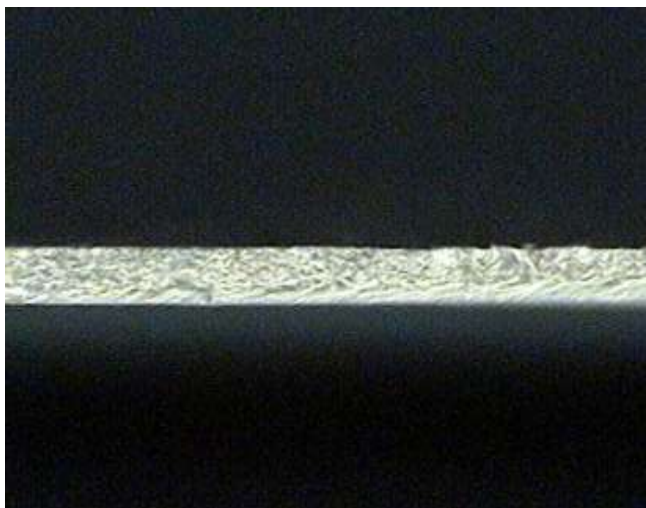


Figura 28. Fotografía de Microscopía Óptica a 200 aumentos de la película 2 de polietileno (PE).

4.1.3.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido

El termograma correspondiente a la segunda corrida se muestra en la Figura 29, observando una endoterma con dos comportamientos de fusión similar a lo observado en la película 1, a 109°C y 119°C, respectivamente.

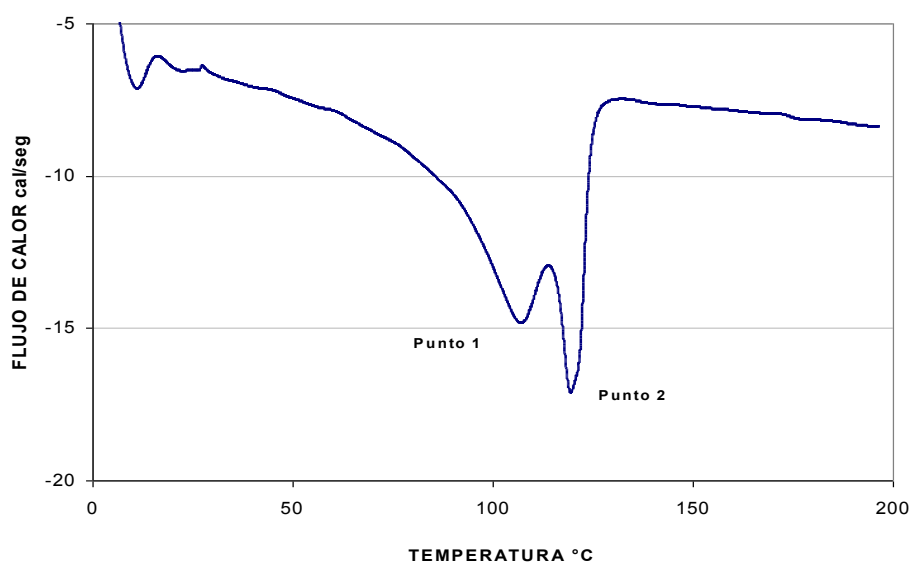


Figura 29. Termograma de la película 2 de Polietileno.

4.1.3.2.5 Densidad por columna de gradiente

Se determinó la densidad de la película de D = 0.9252g/cm³ con una desviación estándar de 0.0001.

4.1.3.2.6 Resumen de resultados de la película 2

Los resultados de la caracterización de la película 2 de polietileno se resumen en la Tabla 24. Al igual que en el caso anterior, las características se encuentran dentro de los rangos establecido por FDA para las películas aptas para el contacto con alimentos y la aplicación de la técnica de extracción.

Tabla 24
Resumen de datos de la caracterización de la película 2 monocapa

Parámetro	Especificación FDA	Resultado	Cumple
Identificación	Polietileno	Polietileno	Sí
Densidad	0.85-1.00 (PE), y no menor a 0.92 (copolímero de PE)	0.9252 g/cm ³	Sí
Espesor	No mayor a 0.1016 mm (0.004 pulgada)	0.021 mm	Sí
Punto de Fusión	No especificado.	109°C y 119°C	No aplica

4.1.4 Conclusión de la caracterización de las películas

Las películas multicapa Nylon/Polietileno y las 2 películas monocapa de polietileno cumplen con las especificaciones de FDA para ser evaluadas por el método de extracción con disolventes. Sin embargo, debido a las variaciones que presentaron las películas multicapa, se consideró que puede tener más variables para el estudio; por lo tanto se concluye que es mejor utilizar la película monocapa en el estudio menos variaciones en su composición, lo cuál permite disminuir variables para el análisis de extracción.

4.2 Extracción

Después de la caracterización de las muestras 1 y 2 de PE y verificación de su cumplimiento con las especificaciones FDA; se evaluaron mediante el método de Extracción FDA citado en el volumen 21 inciso 177.1520, “Fracciones Máximas Extraíbles en n-hexano”, a la temperatura de 50°C durante un tiempo de 2 horas.

4.2.1 Comparación de diferentes métodos de evaporación del disolvente de los extractos obtenidos por el método FDA

La extracción de fracciones solubles en hexano se realizó, de acuerdo a la técnica definida por la FDA descrita anteriormente en el inciso 3.2.1. Se empleó la película 1 de PE y se realizaron 6 extracciones en total. De los extractos obtenidos, 3 de ellos se evaporaron por el método de evaporación definido por la FDA (arrastre por nitrógeno) y otros se evaporaron utilizando el método alternativo propuesto (evaporador rotativo) descritos en los incisos 3.2.1.1 y 3.2.1.2 respectivamente.

El peso del residuo obtenido del disolvente (blanco) fue de 0.0003 g para la evaporación rotativa y 0.0004 g para la evaporación por corriente de N₂, lo que se tomó en cuenta para restar de los porcentajes correspondientes, en los extractos obtenidos en las muestras.

Se compararon los resultados de los porcentajes de extracción obtenidos para cada uno de los métodos de evaporación utilizados y se buscaron similitudes. Los resultados se presentan en la Figura 30.

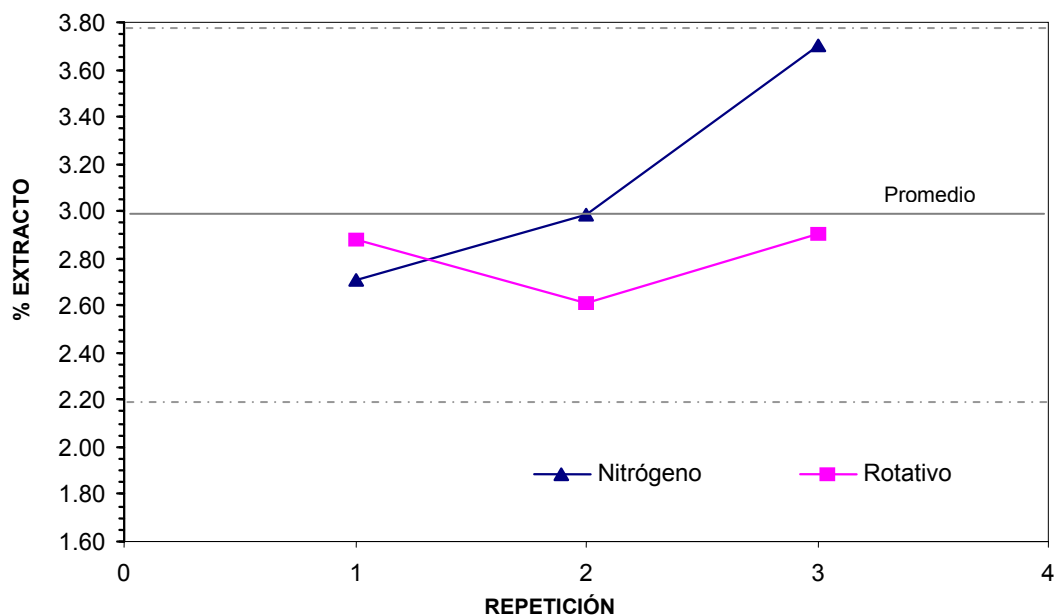


Figura 30. Comparación de resultados obtenidos utilizando la evaporación con arrastre de nitrógeno y evaporador rotativo.

Los valores se encuentran cercanos al promedio general, sin embargo el punto 3 para la evaporación con nitrógeno presenta un valor alto. El promedio general de las medidas fue de 2.97% con desviación estándar de 0.39.

En los datos de los grupos individuales se observa lo siguiente:

4.2.1.1 Experimento con arrastre por nitrógeno

El promedio fue de 3.13% con desviación estándar de 0.51. El punto 3 se encuentra alejado del promedio global, posiblemente se debió a la variación en la temperatura durante la extracción. Cabe mencionar, que en general se tuvo dificultad en el control de la temperatura, debido a que el reóstato utilizado no proporcionó la precisión requerida de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ y no permitió alcanzar la temperatura en el tiempo citado por la norma FDA.

4.2.1.2. Experimento con evaporador rotativo

El promedio fue de 2.85% y desviación estándar de 0.19. Todos los valores se encuentran dentro de los límites de aceptación con un 95.45% de nivel de confianza.

4.2.1.3. Comparación de resultados de métodos de evaporación

Comparando los porcentajes de extracto en ambos métodos de evaporación, se observa los resultados obtenidos utilizando la evaporación por arrastre de nitrógeno es mayor 0.28% con respecto al método de evaporación propuesto.

Por las razones antes mencionadas, no se controló adecuadamente el tiempo de calentamiento del disolvente de acuerdo a lo requerido por la FDA, aunque esta fue una variable para todas las extracciones. Asimismo, la temperatura de extracción presentó variaciones durante el tiempo del ensayo. Se conoce que el factor de temperatura es de suma importancia de acuerdo al método descrito por la FDA, para obtener resultados confiables.¹⁸ Esto se corrigió posteriormente utilizando un diseño de matraz de extracción con una chaqueta de calentamiento.

Los espectros IR de los extractos obtenidos por ambos métodos de evaporación, se muestran en la Figura 31. Se observa similitud en las señales entre extractos. Las bandas que se encontraron aproximadamente a **1460** cm^{-1} indicaron la presencia de compuestos alifáticos ($-\text{CH}_2$), a **1370** cm^{-1} los grupos metilo ($-\text{CH}_3$), y a **720** cm^{-1} los enlaces de la repetición monómerica ($-\text{CH}_2-$)_x. La similitud en la composición de los extractos demostró que estos resultados pueden ser comparados adecuadamente. El resto de las señales corresponden a ayudas de proceso, confirmaron que se tiene el mismo tipo de extracto para ambos métodos de evaporación.

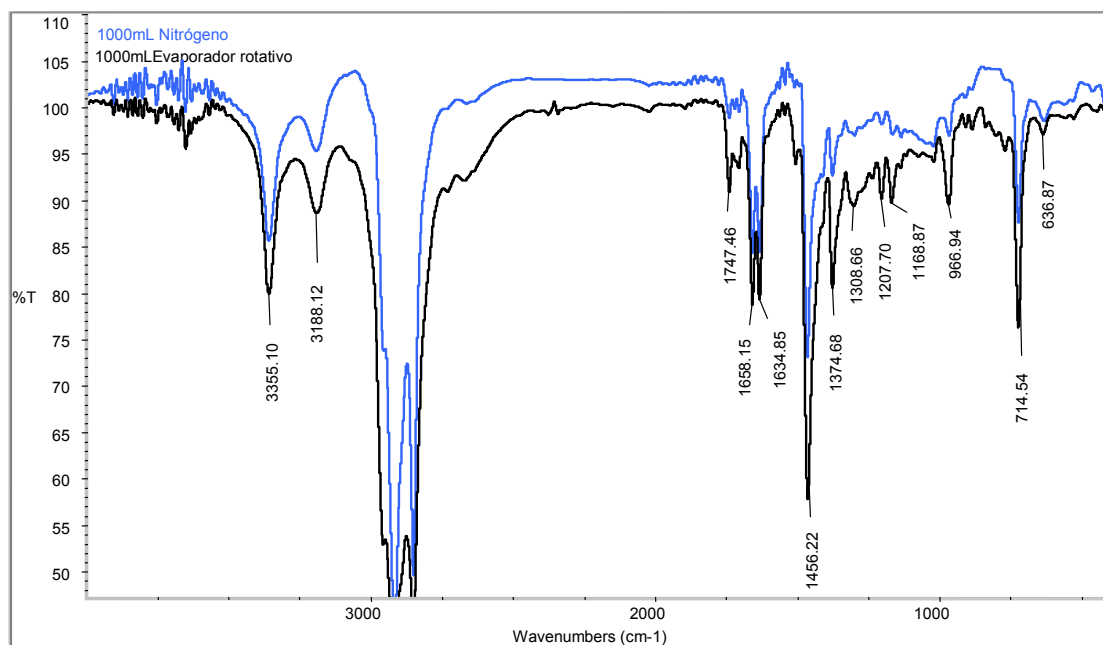


Figura 31. Comparación de espectros IR obtenidos utilizando la evaporación con arrastre de nitrógeno y evaporador rotativo.

Las bandas anteriormente mencionadas correspondieron a las características para el polietileno. En la elaboración de películas de PE para uso alimenticio, generalmente se utilizan PE's de bajo peso molecular, como ayudas del proceso, deslizantes y aditivos, los cuales son extraídos a bajas temperaturas como se observa el en IR.

En la etapa de evaporación no influye el uso de evaporador rotativo, a pesar de que podría haber contaminación por algunos compuestos utilizados en el ensamble del equipo, como grasas o silicón. También el vacío puede arrastrar componentes de bajo peso molecular, aunque no se presentó. Lo anterior, es muy importante para la comparación de los resultados de los métodos de evaporación.

Ambos métodos de evaporación presentan una variación similar, esto se puede tomar como indicio de que no influye el uso de evaporador rotativo y es factible utilizarlo como un método alternativo.

Existen otros factores, además de la etapa de concentración que pueden afectar los resultados; por ejemplo que la muestra de PE no sea homogénea, que pueden existir pérdidas de extracto durante la etapa de filtración y durante los transvases del mismo.

4.2.2 Evaluación del efecto de la disminución de temperatura (de 50°C a 30°C) sobre el proceso de extracción

Con el propósito de evaluar el efecto del cambio de temperatura de extracción (disminución de 50°C a 30°C), se realizó la extracción por duplicado, de acuerdo a la técnica definida por la FDA descrita anteriormente en el inciso 3.2.2 a la temperaturas de 30°C. Se empleó la película 1 de PE y 1000 mL de disolvente, los cuales se evaporaron utilizando el método alternativo del evaporador rotativo, descrito en el inciso 3.2.1.2. Los resultados se promediaron y se muestran en la Tabla 25.

Tabla 25
Resumen de resultados de la extracción a 30°C

%Extracto	Promedio = 1.10
1.18	Desv. est. = 0.12
1.01	

Al comparar los resultados obtenidos a la temperatura de 30 °C, se obtuvo un porcentaje de extracto menor al 50% con respecto a los obtenidos a la temperatura de 50°C. Estos resultados ponen de manifiesto el impacto del control de la temperatura sobre los porcentajes de extracción.

Se compararon los espectros IR correspondientes obtenidos en las extracciones a 30°C y 50°C (Figura 32). Las bandas de PE's no sufrieron cambios, es decir, con ambas temperaturas el extracto es del mismo tipo.

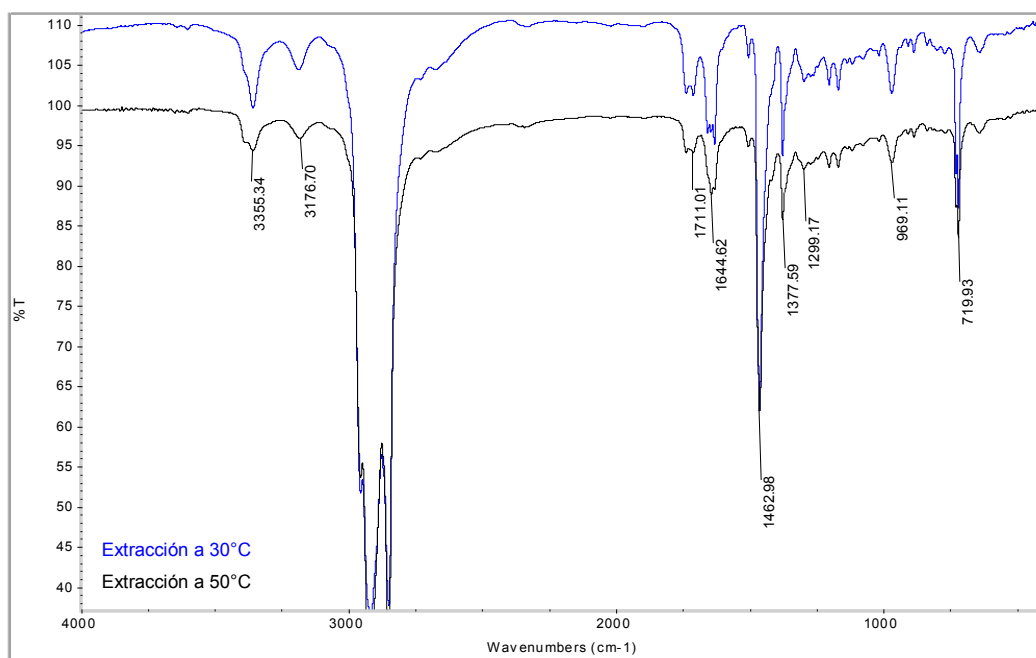


Figura 32. Comparación de espectros IR, de la extracción en hexano a 30°C y a 50°C, utilizando 1000mL de disolvente, y evaporador rotativo como método de evaporación.

Los grupos funcionales tipo amida están asociados muy probablemente a lubricantes (erucamida, espectro en línea negra y la oleamida, espectro en línea azul) como se muestra en la Figura 33, los cuales son comúnmente utilizados para la elaboración de películas, los cuales fueron extraídos por el hexano.

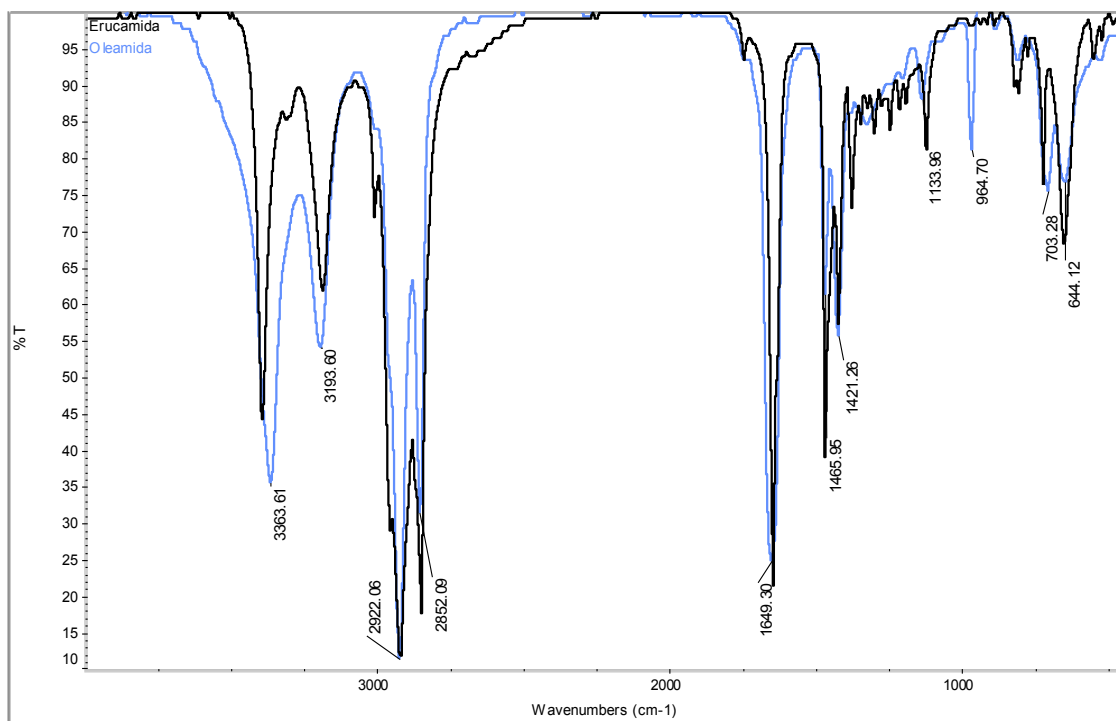


Figura 33. Comparación de espectros IR de los aditivos más utilizados en la fabricación de polietileno, la erucamida y la oleamida.

De lo anterior, se confirmó que el control de la temperatura es un factor muy importante para obtener resultados reproducibles en el porcentaje de extracto. La temperatura en la etapa de concentración podría causar degradación y pérdida del extracto y por consiguiente; influye en la variación del porcentaje obtenido.

4.2.3 Comparación de métodos de evaporación, descartando la variación por muestra heterogénea

Como ya se comprobó en el ensayo anterior, que la temperatura es un factor determinante para la obtención de resultados reproducibles, se realizaron nuevamente dos extracciones de acuerdo al procedimiento descrito en el inciso 3.2.1.1, monitoreando la temperatura durante el tiempo de extracción. Los extractos filtrados se combinaron en un matraz de 2000 mL, con el propósito de

descartar la variación por muestra heterogénea, el volumen total fue dividido en 8 partes, 4 se concentraron por el método de evaporación citado por la FDA y el resto por el método propuesto del evaporador rotativo, de esta manera se espera tener solo la variación del método de evaporación.

El comportamiento gráfico de los porcentajes de extracto obtenidos se muestra en la Figura 34, el promedio de los resultados fue de 2.21% con una desviación estándar de 0.12.

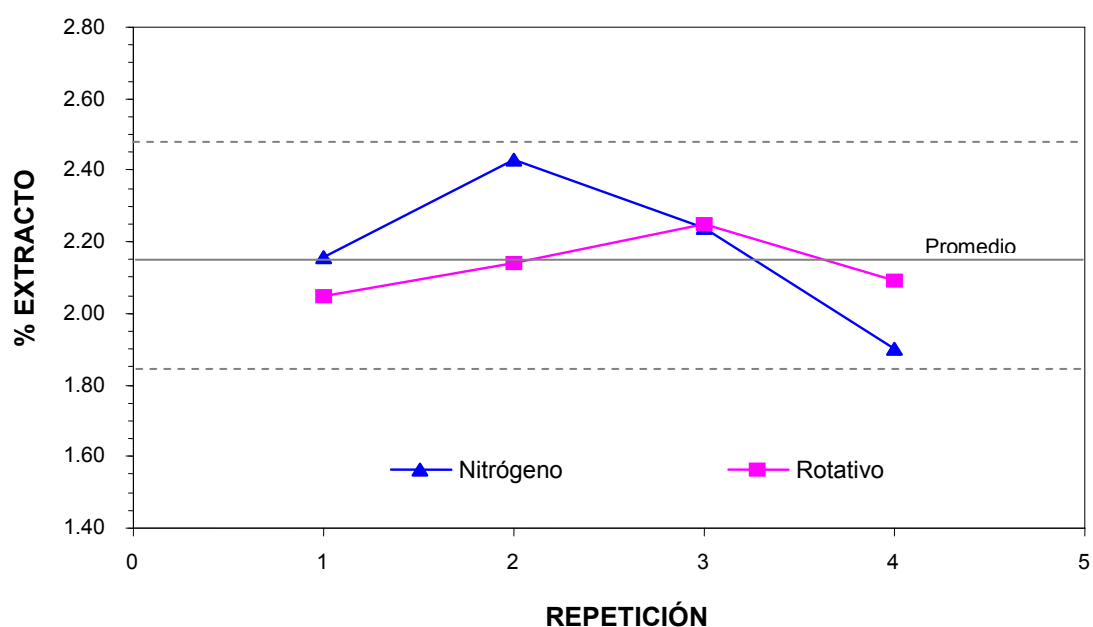


Figura 34. Comparación de resultados obtenidos utilizando la evaporación con arrastre de nitrógeno y evaporador rotativo.

En los datos de los grupos individuales se observó lo siguiente:

4.2.3.1 Experimento con arrastre por nitrógeno

Los concentrados de los extractos se pasaron por medio de lavados con disolvente nuevo, del matraz de extracción a un pesafiltros, se secaron casi en su totalidad con corriente de nitrógeno y parrilla de calentamiento como lo

especifica el método FDA. Posteriormente se continuó en estufa de vacío hasta obtener peso constante. Los extractos presentaron coloración amarillenta de posible degradación. Se obtuvo un promedio de 2.13% y desviación estándar de 0.09.

4.2.3.2. Experimento con evaporador rotativo

Los extractos se pasaron por medio de lavados con disolvente nuevo, del matraz de extracción a un pesafiltros, se secaron casi en su totalidad a temperatura ambiente durante la noche, después en estufa de vacío hasta peso constante. En los extractos no se presentó coloración amarillenta lo que confirma que el proceso degradativo ocurrió en la parrilla. Se obtuvo un promedio de 2.28% y desviación estándar de 0.14.

En ambos casos, se observa una ligera disminución en los valores de desviación estándar con respecto al experimento 4.2.1, lo cual indica menor variación. Sin embargo, el promedio general se mantiene una desviación estándar mayor a 0.1. Estos resultados mostraron que aún no se alcanzaba el nivel de control que proporcione una desviación menor.

Los espectros IR de los extractos, se comparan en la Figura 35. Las bandas características de PE's continúan presentes en ambos métodos de evaporación, de igual forma que las bandas de carbonilos en **1630** cm^{-1} , **1660** cm^{-1} y **1740** cm^{-1} correspondientes a aditivos.

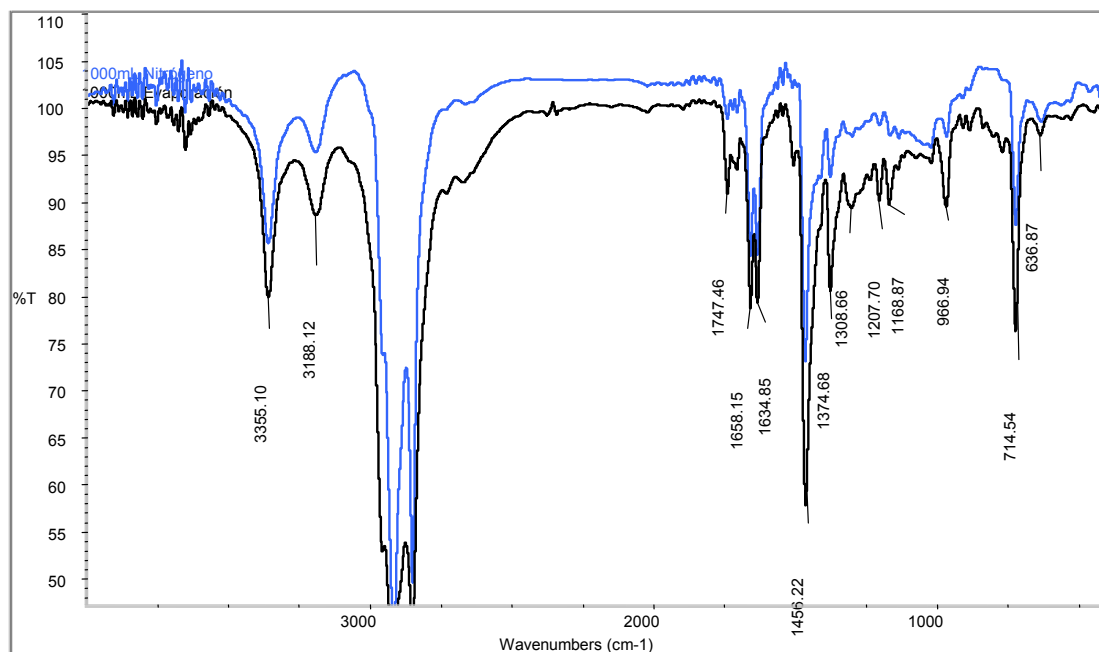


Figura 35. Comparación de espectros IR de los extractos secados utilizando los diferentes métodos de evaporación.

Estos resultados mostraron que la variación en porcentaje de extracción, no es provocada por heterogeneidad de las muestras, sino por otros factores que no habían sido controlados; tales como el método de extracción, temperatura y el manejo del extracto.

4.2.4 Evaluación del cambio de temperatura de secado (de 80°C hasta 50°C) sobre el proceso de secado final

De los extractos obtenidos en el ensayo 4.2.3, se seleccionó al azar uno de los evaporados con evaporador rotativo y otro evaporado con corriente de nitrógeno. Ambos se dividieron en porciones iguales y se tomaron sus pesos iniciales, fueron disueltos en hexano, secados a temperatura ambiente y posteriormente a vacío. Tomando en cuenta que en los ensayos anteriores se había observado degradación del extracto, a pesar del control de temperatura durante el tiempo de extracción, se disminuyó la temperatura de secado de

80°C (método FDA) hasta 50°C para evaluar su efecto. Los resultados se muestran en la Tabla 26.

Tabla 26

Comparación de resultados de los extractos secados en estufa de vacío a 50°C y 80°C

50°C

Peso del pesafiltro (g)	Peso pesafiltro + extracto inicial (g)	Peso del extracto (g)	Peso pesafiltro + extracto seco (g)	Diferencia (g)
13.7160	13.7570	0.0410	13.7570	0.0000
13.2657	13.3083	0.0426	13.3081	0.0002
13.4418	13.4886	0.0468	13.4884	0.0002
14.3614	14.4045	0.0431	14.4042	0.0003
Promedio =				0.0002
Desv. Est =				0.0001

80°C

Peso del pesafiltro (g)	Peso pesafiltro + extracto inicial (g)	Peso del extracto (g)	Peso pesafiltro + extracto seco (g)	Diferencia (g)
13.6479	13.6888	0.0409	13.6881	0.0007
13.7013	13.7439	0.0426	13.71341	0.0005
14.3848	14.4253	0.0405	13.4251	0.0002
13.9595	14.0010	0.0415	14.0009	0.0001
Promedio =				0.0003
Desv. Est =				0.0003

4.2.4.1 Experimento con temperatura de secado a 50°C

Se dejó la muestra secar en estufa por dos horas de acuerdo a lo recomendado por FDA. La pérdida final del extracto fue en promedio 0.0002 g, esto indica que no hubo pérdidas por manejo de muestra. El extracto conserva su color de cera blanca.

4.2.4.2 Experimento con temperatura de secado a 80°C

La muestra se dejó secar al igual que en el caso anterior. En este experimento, la pérdida promedio fue 0.0004 g del peso inicial de extracto, es posible que parte del material de bajo peso molecular haya sido evaporado en éstas condiciones. Además el extracto se torna amarillo por posible degradación.

4.2.4.3. Comparación de resultados de temperaturas de secado

La comparación de espectros IR de los extractos se muestran en la Figura 36, se mantienen las bandas de PE's, a pesar de las diferencias obtenidas en los pesos, los espectros no mostraron diferencias significativas entre sí, ni con los observados en los ensayos anteriores.

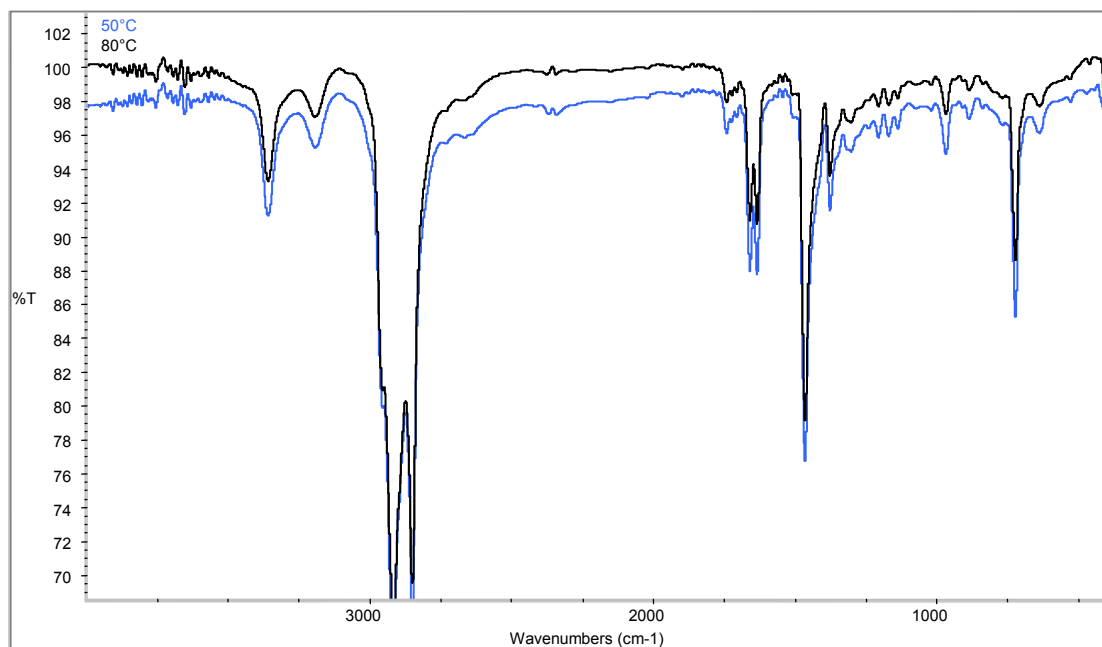


Figura 36. Comparación de espectros IR, de la extracción en hexano a 30°C y a 50°C, utilizando 1000mL de disolvente y evaporador rotativo.

4.2.5 Comparación de métodos de evaporación descartando la variación por tiempo de estabilización de la temperatura de extracción

Con el fin de determinar si el tiempo que toma el disolvente en alcanzar la temperatura de extracción definida por la FDA afecta los resultados de los porcentajes de extracción, se realizaron extracciones, calentando del disolvente y una vez que éste alcanzó la temperatura de $50^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ se agregó la muestra a evaluar al matraz de extracción. A partir de aquí, se tomó el tiempo

de dos horas de extracción. Se realizaron 12 extracciones, 6 de ellas se concentraron por el método de evaporación definido por la FDA (corriente de Nitrógeno) y el resto por el método propuesto (evaporador rotativo).

Se mantuvieron las condiciones de extracción y evaporación del inciso 4.2.1. Los extractos fueron secados a las condiciones del inciso 4.2.4 a la temperatura de 50°C. Los extractos no presentaron la coloración amarilla, lo cual comprueba que la temperatura de secado a 50°C probada en el ensayo 4.2.4 es adecuada para el secado final de los extractos. Los resultados obtenidos de porcentajes de extracto utilizando como método de evaporación el arrastre con nitrógeno (FDA) y el método alternativo (evaporador rotativo) se comparan en la Figura 37.

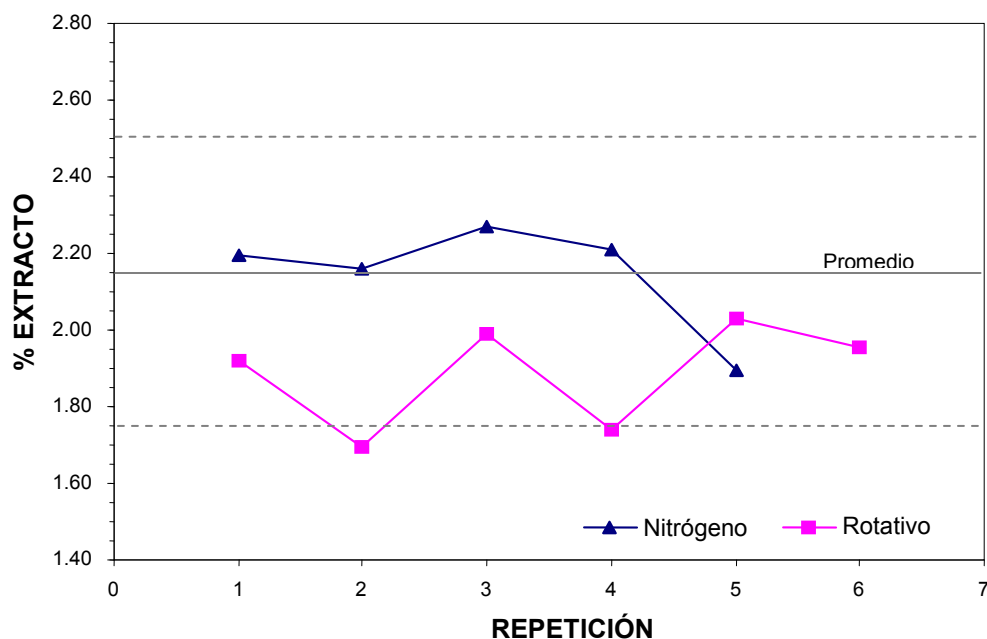


Figura 37. Comparación del porcentaje de extracto utilizando 1000mL de disolvente y los métodos de evaporación con arrastre de nitrógeno y evaporador rotativo.

4.3.3 Validación del método propuesto

Habiendo demostrado estadísticamente, que no hay diferencia en el volumen de disolvente empleado en la extracción y el método de evaporación, se seleccionó el volumen de disolvente de 500 mL para la extracción y el método de evaporador rotativo para concentrar el extracto (método propuesto 3). Se procedió a la validación del método propuesto, por ser el que presenta menor variación (Tabla 37); comparando los valores medios de los diferentes volúmenes probados y desviaciones estándar, con el especificado por la FDA (1000 mL).

Se realizaron 30 repeticiones del volumen seleccionado (500 mL), así como para el especificado por FDA (1000 mL), se procedió a la comparación de resultados nuevamente por la prueba de Fisher.

Se utilizaron los datos obtenidos en la repetibilidad (promedios, desviación estándar y el número de repeticiones realizadas para cada uno de ellos) del volumen establecido por FDA de 1000 mL (se identificó como A) y la repetibilidad del volumen seleccionado de 500 mL (se identificó como B), ver Tabla 35, se aplicó la prueba de Fisher para su comparación. El resumen de los datos que se utilizaron para realizar la comparación de Fisher se muestra en la Tabla 43.

Tabla 43

Resumen de datos para realizar la comparación de los métodos A (definidos por la FDA) y B (Propuesto 3) de acuerdo a la prueba de Fisher

Método	Promedio (\bar{X})	Desv. est. (σ)	Repeticiones (n)	n-1
A (1000 mL)	2.4112	0.07	$n_a = 30$	$N_a - 1 = 29$
B (500 mL)	2.4099	0.06	$n_b = 30$	$N_b - 1 = 29$

Donde n_a son los grados de libertad para el método A, n_b para el método B. Utilizando el valor de $n_a - 1$ y $n_b - 1$ se consultó el F_{Tabla} (F) en las Tablas de perfiles de distribución de Fisher a una cola, con un nivel de confianza

$$F_{0.975}(n_1, n_2).$$

Donde:

$$\begin{array}{lll} F_{1-0.975}(29,29) = 2.09 & n_{a-1} = 29 & n_a = 30 \\ F_{1-0.975}(29,29) = 2.09 & n_{b-1} = 29 & n_b = 30 \end{array}$$

si la Desviación estándar de n_a-1 (σ, n_a-1) = 0.07 y

si la Desviación estándar de n_b-1 (σ, n_b-1) = 0.06

Calculando:

$$F \frac{\sigma(n_a - 1)}{\sigma(n_b - 1)} \quad \text{entonces } F_{calculada} = 1.36$$

Se comparó la $F_{calculada}$ con la F_{Tabla}

Si $F_{calculada} > F_{1-0.975}(29,29)$ y

Si $F_{calculada} < 1/F_{1-0.975}(29,29)$ obtenemos

Entonces se demuestra que no existe diferencia significativa entre los volúmenes de disolvente probados.

Sustituyendo datos:

$$1.36 > 2.09(29,29) \text{ y}$$

$$1.36 < 1 / 2.09(29,29)$$

Los resultados mostraron que no se cumple ninguna de las dos condiciones, por tanto no existe diferencia significativa en las repetibilidades de los volúmenes de extracción. Esto indica que se puede utilizar cualquiera de los dos volúmenes de extracción sin afectar los porcentajes de extracto, cumpliendo así la validación del método propuesto.

Con lo anterior, se demuestra que el método definido por la FDA “Determinación de fracciones extraíbles en hexano para películas de polietileno”, utilizando un volumen de 1000 mL de disolvente y la corriente de nitrógeno como método de concentración del extracto, puede ser modificado, disminuyendo el volumen de disolvente a 500 mL, lo que permite ahorro de materiales, además de facilitar el manejo del extracto lo cual evita la pérdida del mismo durante el desarrollo del método, y utilizar evaporador rotativo como método de evaporación alternativo, evitando el uso de nitrógeno lo cual aumenta considerablemente el tiempo y el costo del análisis.

El uso de matraces enchaquetados también facilitó un mejor control de la temperatura durante el tiempo de extracción, la adquisición de los mismos también implicó un ahorro de materiales, ya que su costo fue menor que utilizar mantas de calentamiento y reóstatos para llevar a cabo la extracción a la precisión definida por la FDA, además de implicar el consumo de la energía eléctrica.

El resumen de resultados experimentales de la obtención de porcentajes de extracto se muestra en la Tabla 44.

Todos los valores se encuentran dentro de los límites de aceptación con una distribución normal de 2σ . El valor promedio fue 2.01% con desviación estándar de 0.19. Estos valores son menores a los obtenidos anteriormente, lo que demuestra que al añadir la muestra desde el inicio del calentamiento de disolvente se extrae más material.

En los datos de los grupos correspondientes se tiene lo siguiente:

4.2.5.1 Experimento con arrastre por nitrógeno

Se obtiene un promedio de 2.14% y desviación estándar de 0.14. El resto de los valores se encuentran dentro de los límites de aceptación con una distribución normal de 2σ .

4.2.5.2 Experimento con evaporador rotativo.

Se obtuvo un promedio de 1.87% y una desviación estándar de 0.15. Todos los valores se encuentran dentro de los límites de aceptación con una distribución normal de 2σ .

4.2.5.3 Comparación de resultados de métodos de evaporación.

La desviación estándar no disminuye como se esperaba, en ambos métodos de evaporación, así como continúan variaciones en los porcentajes de extracto, lo que indica que el principal factor de control es la temperatura de extracción.

Los espectros IR de los extractos correspondientes se muestran en la Figura 38. Se mantienen las señales de polietilenos descritas en los incisos anteriores, así como la similitud de los extractos obtenidos por ambos métodos de evaporación probados.

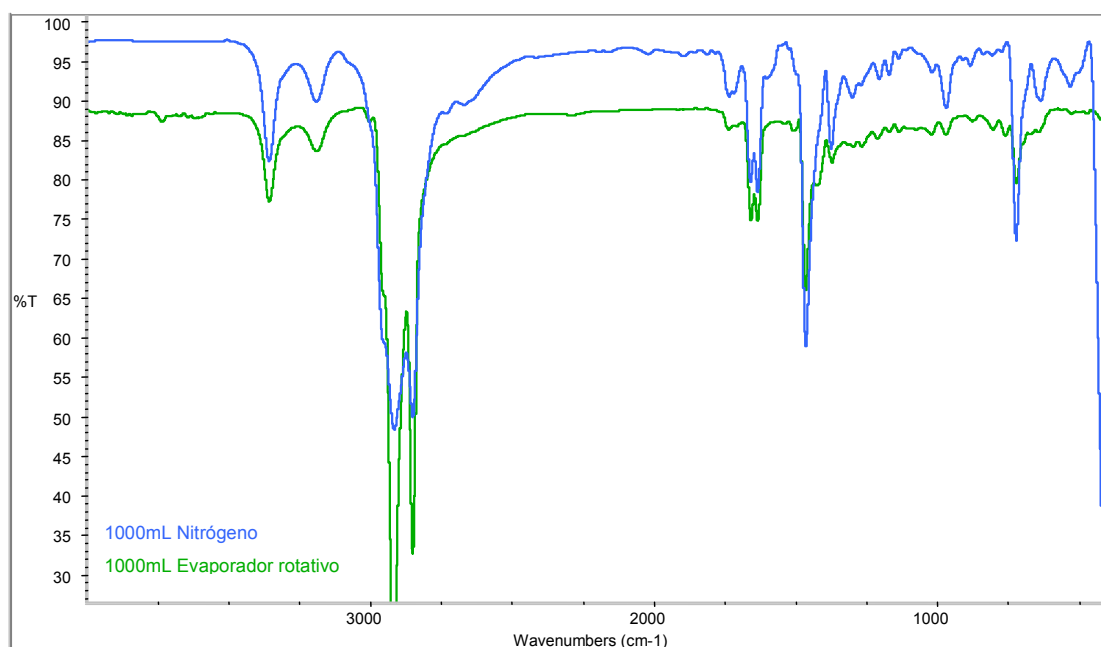


Figura 38. Comparación de espectros IR de los extractos obtenidos a 1000mL de disolvente, utilizando ambos métodos de evaporación.

De lo anterior, se concluye que el método de evaporación del disolvente, no es un factor que afecte en los componentes obtenidos, lo cual se comprueba con los espectros IR. El factor de la temperatura de extracción continúa fuera de la especificación FDA de ± 0.5 °C, para comprobarlo se realizaron dos extracciones a la temperatura de 60°C obtenido porcentajes de extracto de 2.1997 y 2.4478, similares a los descritos en este ensayo, en los que se esperaba haber tenido control de la temperatura. El control de la temperatura de extracción determina el porcentaje de extracto obtenido, más no el tipo de componentes extraídos.

4.2.6 Evaluación del efecto de variación de volumen de disolvente y proporción muestra/disolvente, bajo la condiciones de ambos métodos de evaporación

Uno de los objetivos de este trabajo, es reducir del volumen de disolvente definido por la FDA utilizado para la obtención del extracto; se probó la extracción utilizando 500mL de disolvente, guardando la proporción muestra/disolvente, probando ambos métodos de evaporación, de los cuales se obtienen los métodos propuestos 2 y 3. Los porcentajes promedio de extracto para los métodos propuestos 1, 2 y 3 se muestran en la Tabla 27, junto con el promedio obtenido por el método definido por la FDA en el inciso 4.2.5.

Tabla 27
Comparación de porcentajes de extracto obtenidos mediante el método FDA y los métodos propuestos

Método	Promedio	Desv. est.
FDA: 1000mL, Evaporación con nitrógeno	2.14	0.14
Propuesto 1: 1000mL, Evaporador rotativo	1.87	0.15
Propuesto 2: 500mL, Evaporación con nitrógeno	2.36	0.27
Propuesto 3: 500mL, Evaporador rotativo	2.38	0.15

En la tabla anterior, se encontraron similitudes en las desviaciones estándar entre el método FDA y los propuestos 1 y 3. Los promedios del método FDA y los propuestos 2 y 3 son similares; lo anterior indica que es posible que obtener resultados comparativos.

Se esperaba que al lograr el control de la temperatura de extracción disminuyera la desviación estándar. Los resultados de porcentajes de extracción para el método FDA y los métodos propuestos 1, 2 y 3 se muestran gráficamente en la Figura 39.

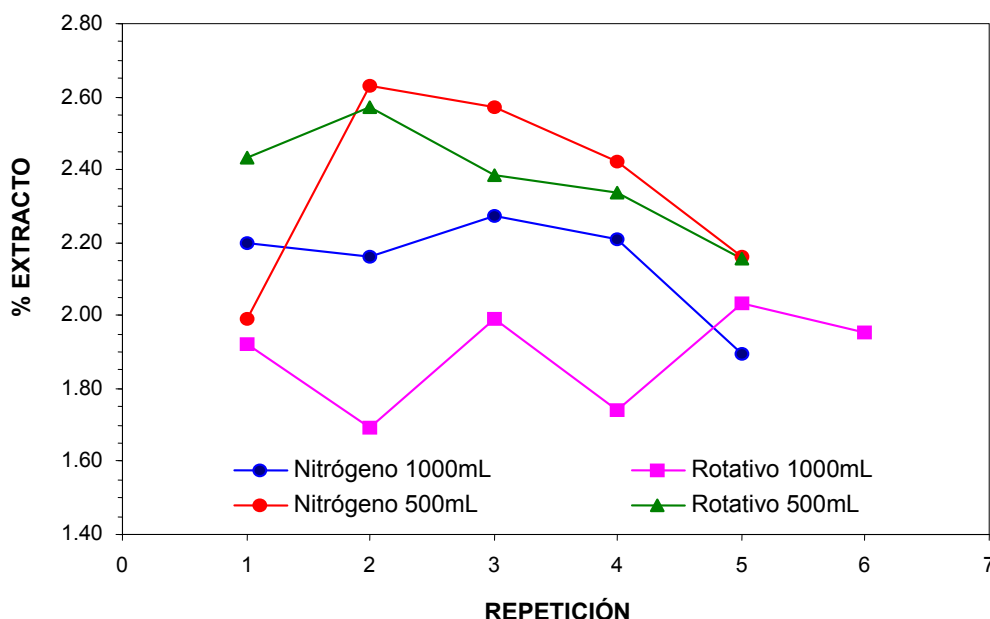


Figura 39. Comparación del porcentaje de extracto utilizando 500 mL y 1000 mL de disolvente, y los métodos de evaporación con arrastre de nitrógeno y evaporador rotativo.

En esta serie de experimentos se observó el menor porcentaje de extracto con 1000 mL de disolvente y evaporador rotativo, sin embargo tiene un comportamiento uniforme, lo cual es ideal para obtener resultados confiables.

La curva de comportamiento de los porcentajes de extracto utilizando 500 mL de disolvente aún y cuando los valores son más cercanos al método definido por FDA (1000 mL de disolvente y evaporación con arrastre de nitrógeno) es irregular. El Método propuesto 3, extracción con 500 mL de disolvente, y como método de concentración del extracto el evaporador rotativo, presentó la mayor semejanza con el definido por FDA.

Los espectros IR correspondientes a los extractos obtenidos en este ensayo se muestran en la Figura 40. Se mantienen las señales de polietilenos descritas en los incisos anteriores así como la similitud de los extractos obtenidos por ambos métodos de evaporación probados.

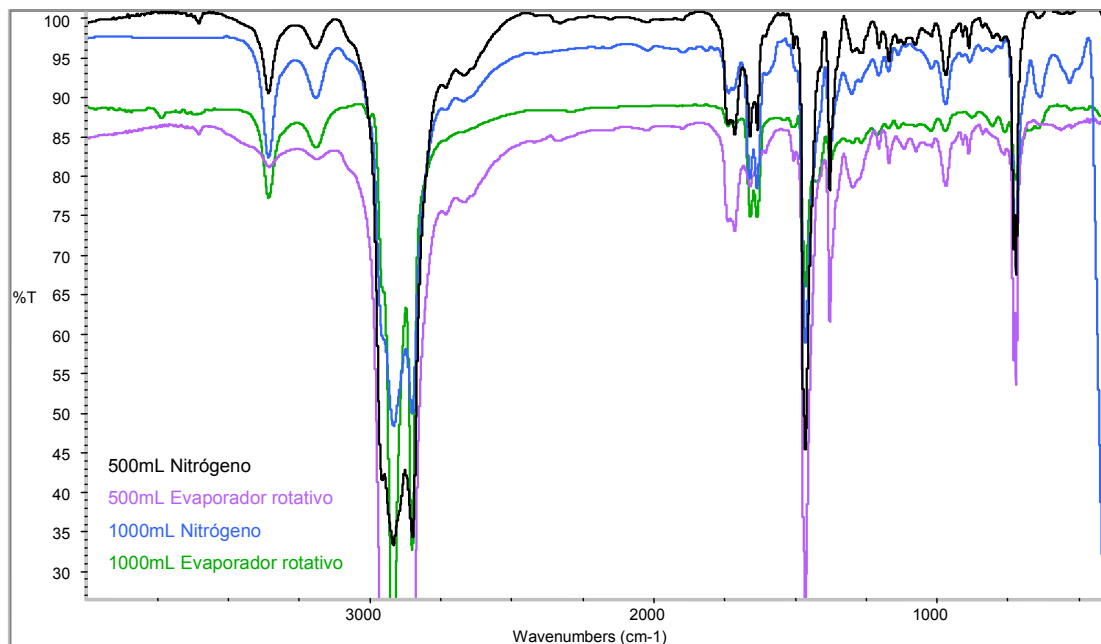


Figura 40. Comparación de espectros IR de los extractos obtenidos a 500mL y 1000mL de disolvente, utilizando ambos métodos de evaporación.

Se realizó el análisis de distribución de Pesos Moleculares (PM) por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), para los extractos obtenidos y comparados anteriormente por Espectroscopía IR, se obtuvieron los cromatogramas correspondientes los cuales son comparados en las Figuras 41, 42, 43 y 44.

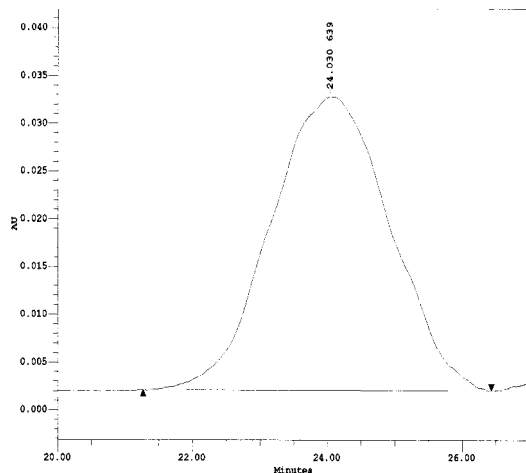


Figura 41. Cromatograma de GPC del extracto de ensayo con 1000mL, evaporando con nitrógeno.

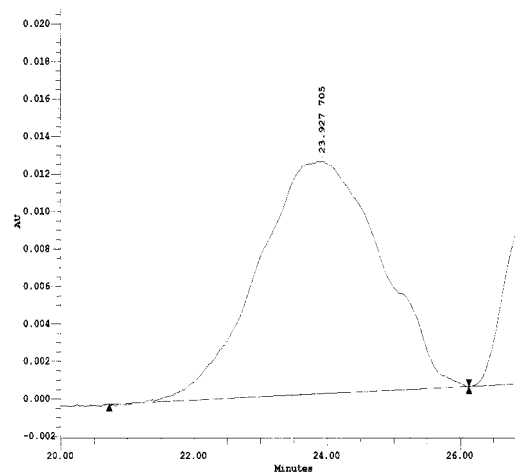


Figura 42. Cromatograma de GPC del extracto de ensayo con 1000mL, usando evaporador rotativo.

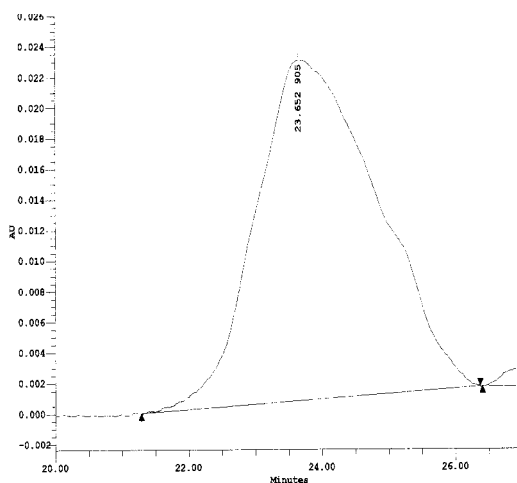


Figura 43. Cromatograma de GPC del extracto de ensayo con 500mL, evaporando con nitrógeno.

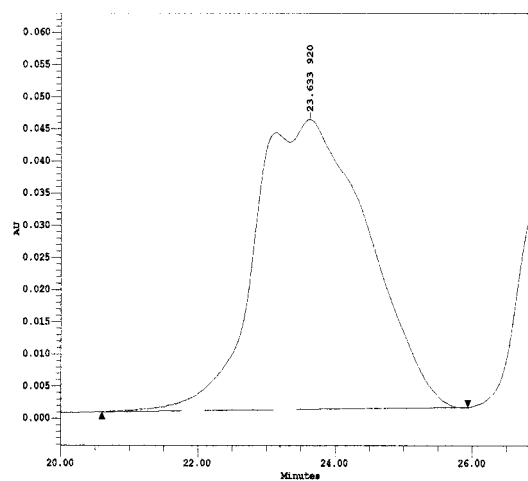


Figura 44. Cromatograma de GPC del extracto de ensayo con 500mL, usando evaporador rotativo.

En los cromatogramas permitieron la estimación de peso molecular (PM) de los extractos, se observan diferencias en el extracto obtenido con el volumen de 500 mL y evaporación en la evaporador rotativo. La presencia de dos picos indica que se obtienen un extracto con diferente distribución de las moléculas por PM. Sin embargo, en el resto de los cromatogramas se observan tiempos de retención similares. De igual forma la polidispersidad de la muestra (M_w/M_n)

y los promedios de peso molecular es similar, esto es, el tamaño de las cadenas poliméricas de las moléculas presentes en los extractos es similar. La comparación de pesos moleculares se muestra en la Tabla 28.

Tabla 28

Comportamiento de los pesos moleculares de los extractos obtenidos con los volúmenes de 500 mL y 1000 mL de disolvente por ambos métodos de evaporación

Extracto	Mn	Mw	Polidispersidad
1000 mL Nitrógeno	435	774	1.78
1000 mL Evaporador rotativo	511	906	1.77
500 mL Nitrógeno	437	905	1.86
500 mL Evaporador rotativo	663	1024	1.54

De esta sección, se concluyó que el control de la temperatura, el manejo de la técnica de extracción y de evaporación son parámetros muy importantes para obtener resultados confiables.

El hecho de observar similitud en los cromatogramas comparados demuestra que es factible reducir el volumen de disolvente empleado en la extracción y utilizar el evaporador rotativo como método alternativo.

4.2.7 Efecto del volumen de disolvente y la relación película/disolvente, sobre el porcentaje de extracto en ambos métodos de evaporación

Los resultados de extracción obtenidos en el inciso 4.2.5, mostraron valores similares al reducir el volumen de disolvente de 1000 a 500 mL, si se mantenía la relación película/disolvente. Con el propósito de definir el comportamiento de extracción en función del volumen de disolvente, se realizaron extracciones para las películas 1 y 2, a diferentes los volúmenes; se utilizaron las condiciones de extracción y evaporación del inciso 4.2.1 y los extractos se secaron bajo las condiciones del inciso 4.2.4 a temperatura de 50°C.

4.2.7.1 Experimento con arrastre por nitrógeno

Los promedios de los porcentajes de extractos obtenidos a los diferentes volúmenes de disolvente, utilizando la evaporación por arrastre de nitrógeno, se compararon entre sí en la Tabla 29 y 30 para las películas 1 y 2 respectivamente.

Tabla 29
Extracción a 50°C para la película 1 a los diferentes volúmenes, utilizando la evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno

Volumen (mL)	% extracto	Desv. est.
250	1.92	0.12
500	2.41	0.23
750	2.19	0.13
1000	2.16	0.12
Promedio	Desv. est.	
2.17	0.20	

Tabla 30
Extracción a 50°C para la película 2 a los diferentes volúmenes, utilizando la evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno

Volumen (mL)	% extracto	Desv. est.
250	1.85	0.02
500	1.81	0.08
750	1.74	0.07
1000	1.67	0.03
Promedio	Desv. est.	
1.77	0.08	

Se observó que mientras para la película 1 se obtuvo un menor porcentaje de extracto a menor volumen de disolvente, con diferencia en los porcentajes de extracto con entre el volumen de 250 mL y 1000 mL de 0.24 %, la película 2 presentó un comportamiento inverso de extracción y una diferencia de 0.12%, es decir los valores son más cercanos entre sí. Esto señala que se obtiene un comportamiento similar empleando diferentes volúmenes de extracción.

En ambas películas, se observó que con los volúmenes de 500 mL y 750 mL los porcentajes de extracto presentaron una desviación estándar mayor, mientras que con los volúmenes de 250 mL y 1000 mL la desviación estándar es menor. La Tabla 31 muestra un resumen comparativo de los resultados generales de las películas 1 y 2, obteniendo un promedio total de los porcentajes promedio para cada uno de los volúmenes.

Tabla 31
Resumen comparativo de resultados de las películas 1 y 2

Muestra	Promedio total	Desviación estándar
Película 1	2.17	0.20
Película 2	1.77	0.08

La película 2 presentó un porcentaje de extracto menor que la película 1, y los resultados presentaron menor dispersión, con una desviación estándar 0.13% menor, posiblemente la película 2 es más homogénea que la 1. La variación del porcentaje de extracto para los ensayos en función del volumen para las películas 1 y 2 se muestra en las Figura 45 y 46 respectivamente.

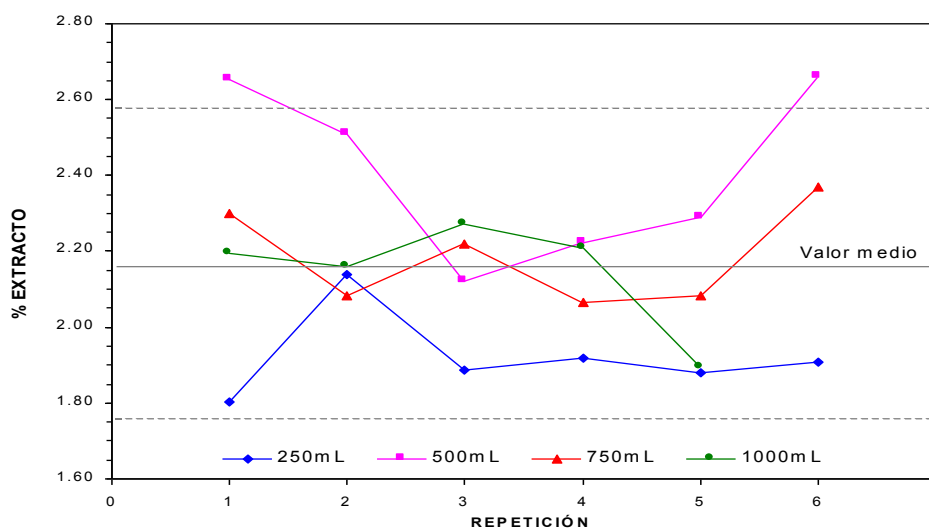


Figura 45. Extracción en hexano a 50°C para la película 1 con diferentes volúmenes de extracción, con evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno.

Se aprecia que la mayor parte de los puntos del porcentaje de extracto a los volúmenes de 1000 mL y 750 mL se mantienen cerca del promedio total aunque dos puntos (500 mL) quedan por fuera de los límites de aceptación con una distribución normal de 2σ . Es importante mencionar que en el ensayo con 250 mL, 4 de 6 valores se mantienen aproximadamente constantes aunque un poco alejados del promedio.

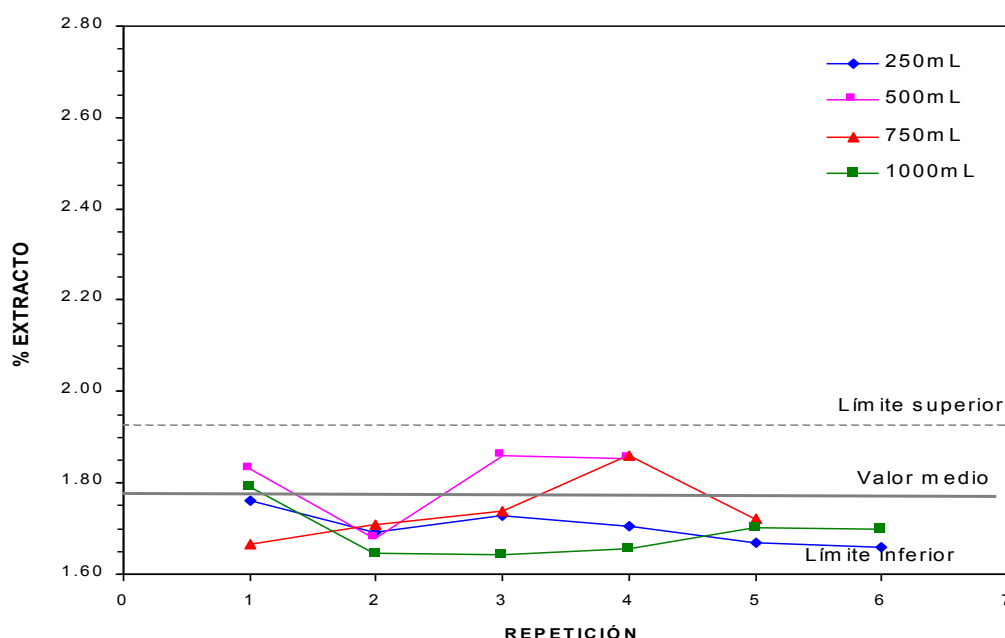


Figura 46. Extracción a 50°C para la película 2 con diferentes volúmenes, utilizando la evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno.

En la película 2, se observa una menor dispersión, que en los resultados obtenidos con la película 1 (Fig. 45), por consiguiente los valores se acercan al valor promedio. También se aprecia que a pesar de que los volúmenes de 500 mL y 750 mL presentan la mayor desviación, sin embargo, los valores se encuentran cercanos al promedio y a sus homólogos de extracción. Todos los valores se encuentran dentro de los límites de aceptación estadística con un 95.45% de nivel de confianza.

Los espectros IR de los extractos mostrados en las Figuras 45 y 46 se comparan en las Figura 47 y 48 para las películas 1 y 2 respectivamente. Se mantienen las bandas características para polietileno como en los ensayos anteriores.

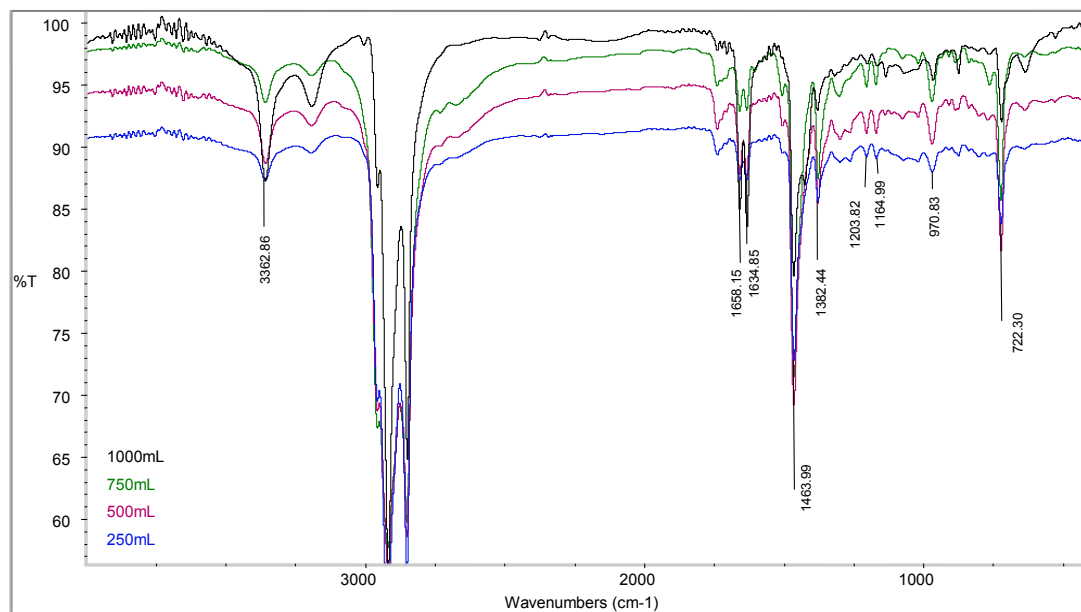


Figura 47. Espectros IR de los extractos obtenidos con diferentes volúmenes de extracción para la película 1, utilizando el arrastre por corriente de nitrógeno.

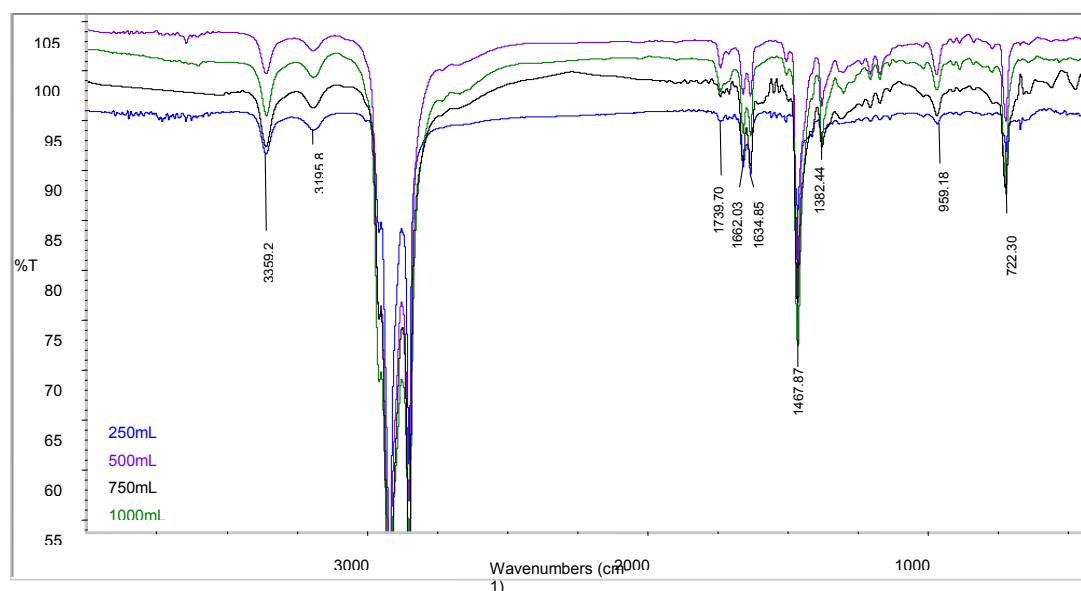


Figura 48. Espectros IR de los extractos obtenidos con diferentes volúmenes de extracción para la película 2, utilizando el arrastre por corriente de nitrógeno.

Se observa similitud en las señales características del Polietileno en ambas películas a todos los volúmenes ensayados, además de las señales **1630** cm^{-1} , **1660** cm^{-1} y **800** cm^{-1} que nos indican la presencia de los grupos carbonilo asociados posiblemente con los aditivos (erucamida y oleamida), como se mencionó en el punto 4.2.2 y mostrado en la Figura 33.

4.2.7.2 Experimento con evaporación rotativa

Los promedios de los porcentajes de extractos obtenidos a los diferentes volúmenes de disolvente, utilizando la evaporación rotativa, son comparados entre sí en las Tablas 32 y 33 para las películas 1 y 2 respectivamente.

Tabla 32
Promedios de porcentaje de extracto obtenidos para la película 1 con diferentes volúmenes, evaporados por arrastre con nitrógeno

Volumen (mL)	% extracto	Desv. est.
250	2.05	0.17
500	2.41	0.25
750	2.25	0.22
1000	1.94	0.08
Promedio	Desv. est.	
2.16	0.21	

Tabla 33
Promedios de porcentaje de extracto obtenidos para la película 2 con diferentes volúmenes, utilizando la evaporación rotativa

Volumen (mL)	% extracto	Desv. est.
250	1.82	0.06
500	1.81	0.07
750	1.75	0.07
1000	1.70	0.04
Promedio	Desv. est.	
1.77	0.06	

El promedio total y su desviación estándar en ambas películas mantienen un comportamiento similar a los ensayos en los que se utilizó la evaporación por

arrastre con corriente de nitrógeno (Tablas 30 y 31). La película 1 muestra mayor variación de resultados que la película 2.

La variación del porcentaje de extracto para los ensayos en función del volumen para las películas 1 y 2 se muestra en las Figura 49 y 50 respectivamente.

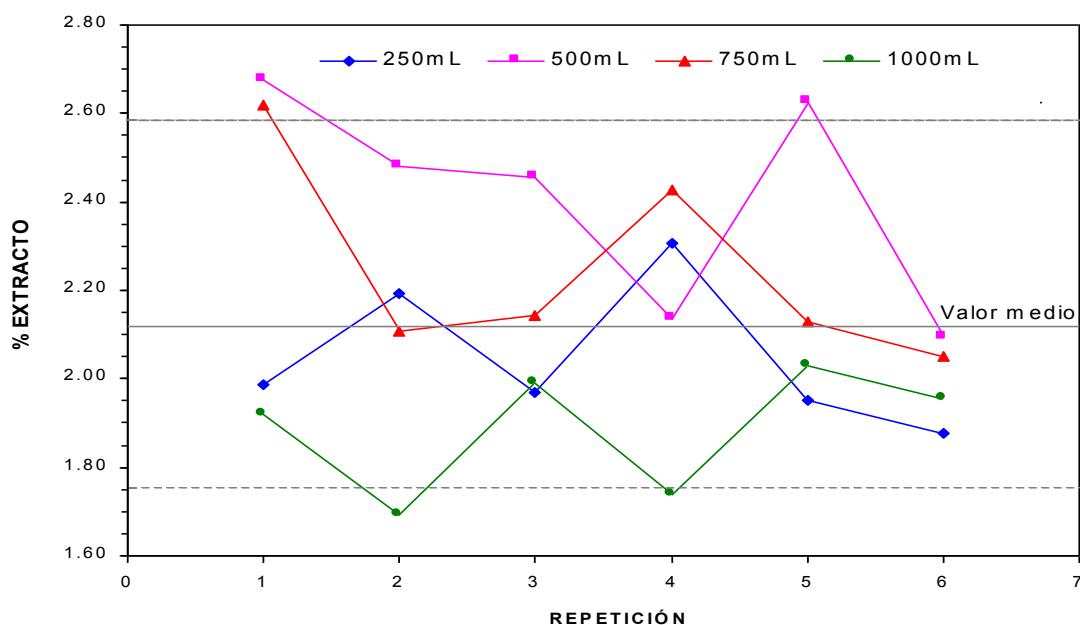


Figura 49. Extracción en hexano a 50°C para la película 1 con diferentes volúmenes de extracción, con evaporación rotativa.

En la película 1, se aprecia que la mayor parte de los puntos de los porcentajes de extracto a los volúmenes de 250 mL y 750 mL se mantienen cerca del promedio total. Es importante mencionar, que en el ensayo con 250 mL y 1000 mL, los 6 valores se mantienen en aproximadamente en una constante, así como para el volumen a 750 mL, 5 puntos de 6. Esto corresponde al comportamiento uniforme que representa mayor posibilidad de obtener un valor confiable.

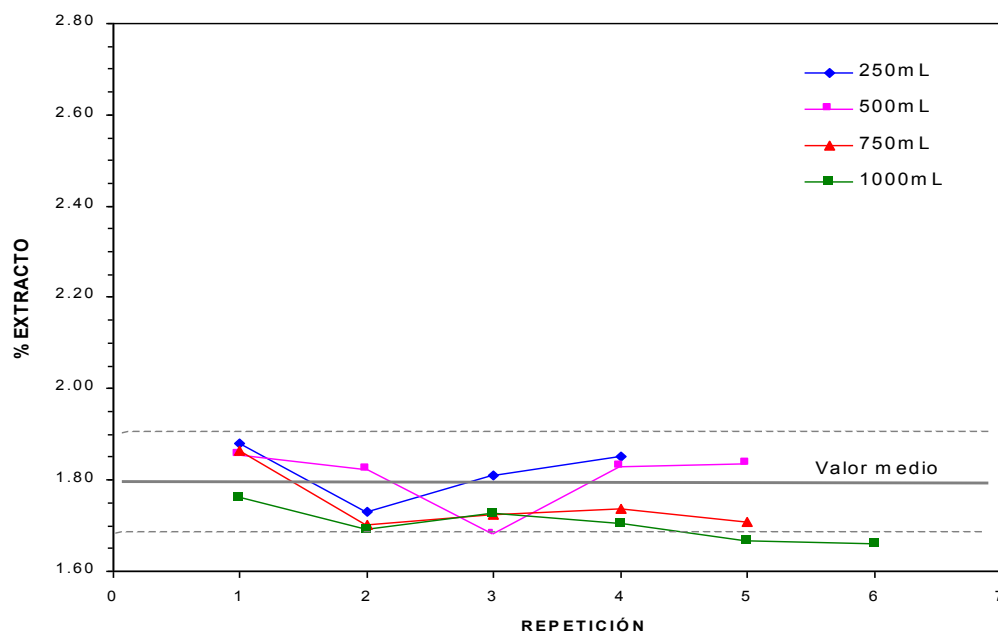


Figura 50. Extracción a 50°C para la película 2, con diferentes volúmenes de hexano, utilizando la evaporación con evaporación rotativa.

En la película 2 se aprecia que a pesar de que los volúmenes de 500 mL y 750 mL presentan la mayor desviación, los valores se encuentran cercanos al promedio total y a sus homólogos de extracción. Todos los valores se encuentran dentro de los límites de aceptación estadística con un 95.45% de nivel de confianza.

Los valores de la extracción con 1000 mL de disolvente, se mantienen cercanos al límite de tolerancia inferior del valor promedio de todos los experimentos. El porcentaje de extracto (Figuras 48 y 49, Tablas 32 y 33) se encuentra a 0.10% por debajo del promedio total usando la evaporación con corriente de nitrógeno y 0.07% usando la evaporación rotativa. Esto indica la proximidad de todos los resultados.

Los espectros IR de los extractos (Fig. 49 y 50) se comparan en la Figura 51 y 52 para las películas 1 y 2 respectivamente. Se encontró que mantienen las bandas características para polietileno como en los ensayos anteriores.

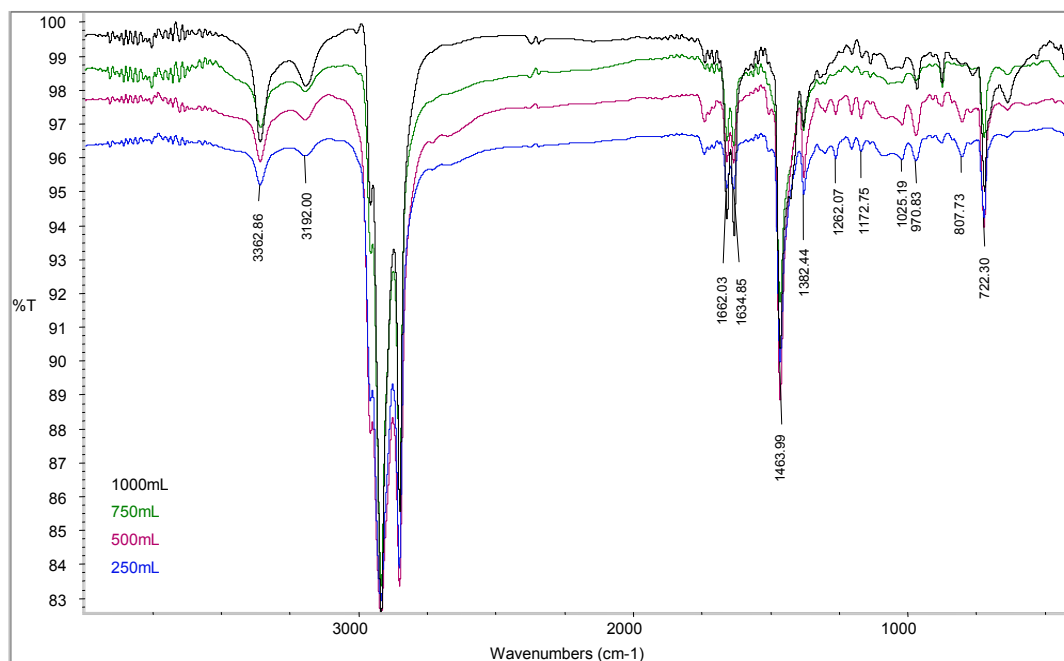


Figura 51. Espectros IR de los extractos obtenidos para la película 1, con diferentes volúmenes de extracción, utilizando evaporación rotativa.

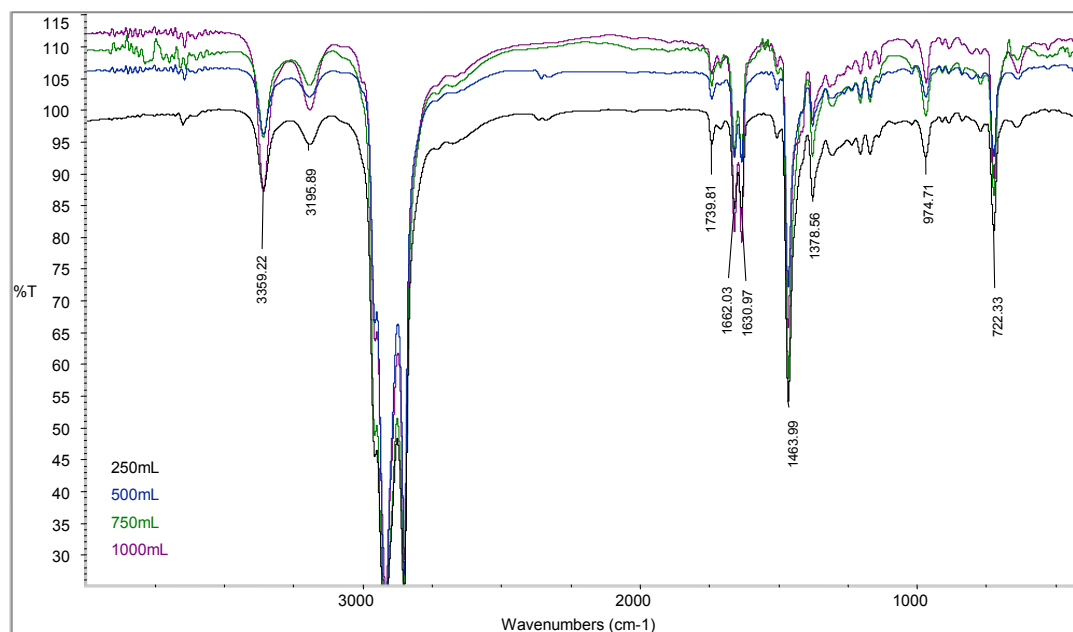


Figura 52. Espectros IR de los extractos obtenidos para la película 2, con diferentes volúmenes de extracción, utilizando evaporación rotativa.

4.2.7.3 Comparación de resultados de métodos de evaporación

4.2.7.3.1 Película 1

Los espectros IR de extractos obtenidos con 1000 mL por ambos métodos de evaporación, se comparan en la Figura 53, donde se observan nuevamente las bandas características del polietileno (PE) y la similitud de bandas.

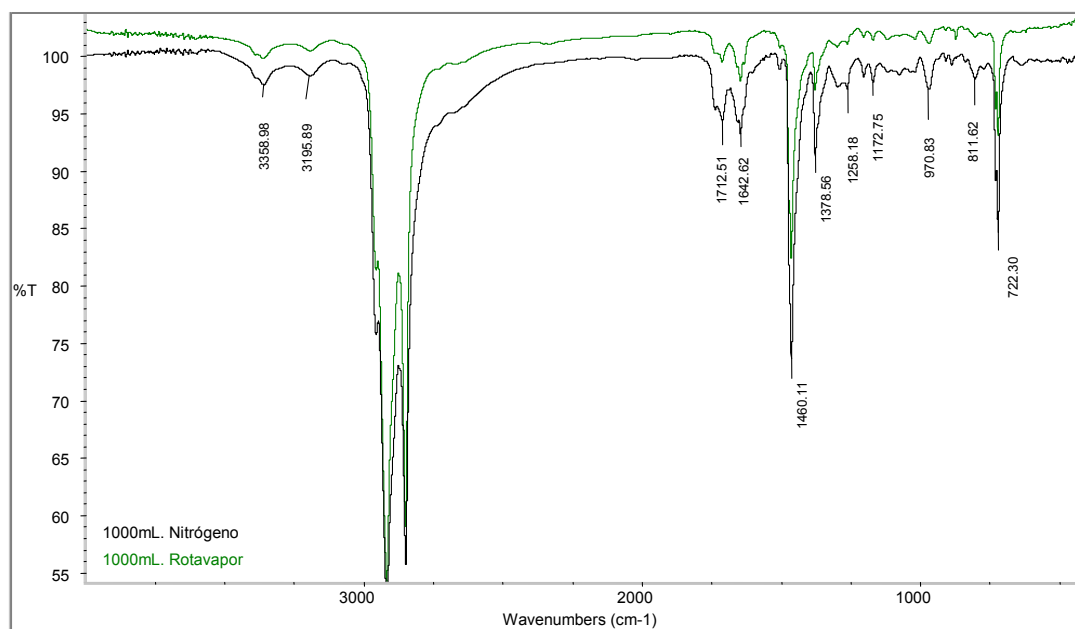


Figura 53. Comparación de Espectros IR de los extractos obtenidos, utilizando los diferentes métodos de evaporación.

Los valores promedio del porcentaje de extracto para cada volumen empleado se comparan graficamente en la Figura 54.

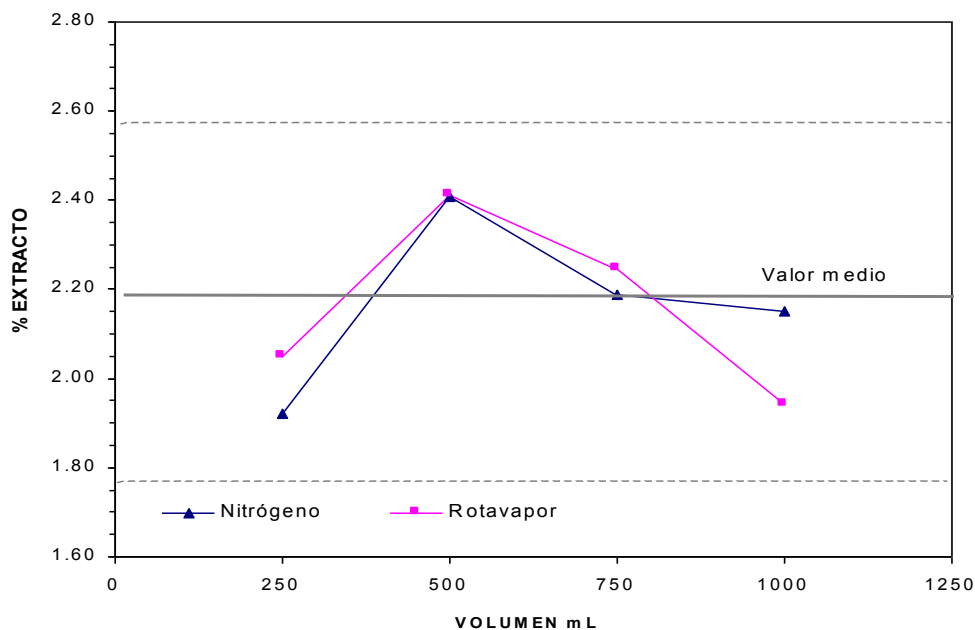


Figura 54. Valores de promedio general de porcentaje de extracto contra los volúmenes de disolvente, utilizado ambos métodos de evaporación, para la película 1.

Existen algunas similitudes de comportamiento de extracción a ciertos volúmenes bajo diferentes técnicas de evaporación, pero se observa que el porcentaje obtenido con 500 mL es más alto que el resto de valores, los resultados posteriores mostraron que este efecto fue provocado por un control poco eficiente de la temperatura.

4.2.7.3.2 Película 2

Los espectros IR de los extractos obtenidos al volumen de extracción de 1000 mL por los dos métodos de evaporación para la película 1, son comparados en la Figura 55. Se mantienen las bandas características para polietileno. Estos espectros no mostraron diferencias significativas entre sí lo que manifiesta nuevamente la similitud de compuestos extraídos.

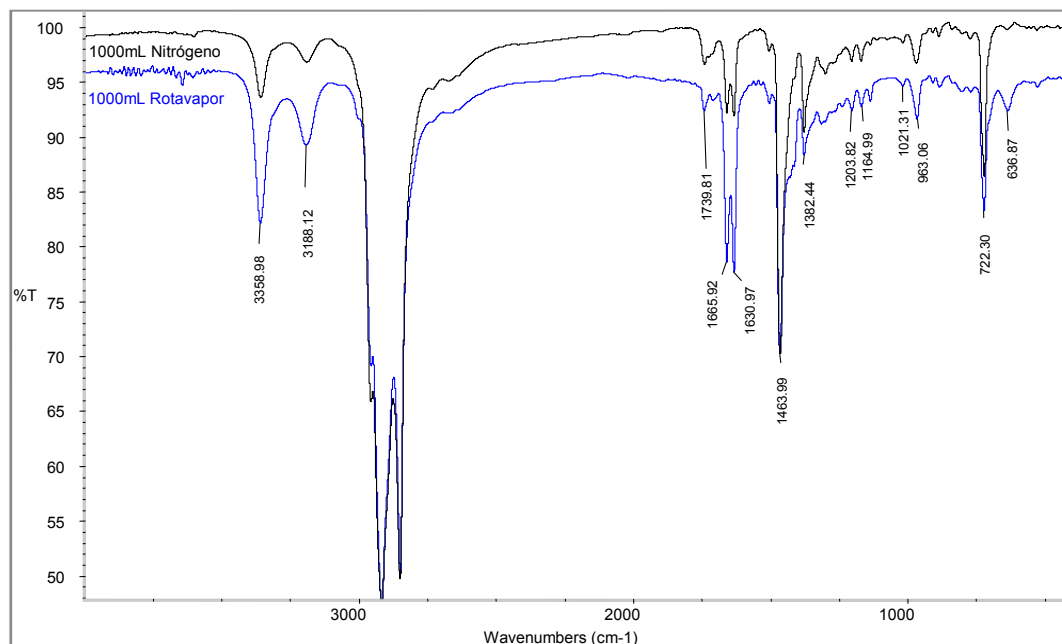


Figura 55. Espectros IR de los extractos obtenidos al volumen de extracción de 1000 mL, utilizando ambos métodos de evaporación.

Los promedios obtenidos para cada volumen de extracción con ambos métodos de evaporación, se muestran gráficamente en la Figura 56, se observa una disminución del porcentaje de extracto en función del volumen de extracción. El hecho de que se obtenga menor porcentaje de extracto con el volumen de 1000 mL, probablemente está relacionado con una mayor superficie del matraz de extracción (2000 mL) expuesto al medio ambiente, lo que abate la temperatura. No hay diferencia entre los dos métodos de evaporación como lo evidencia la superposición de puntos en la figura ni en los espectros infrarrojos.

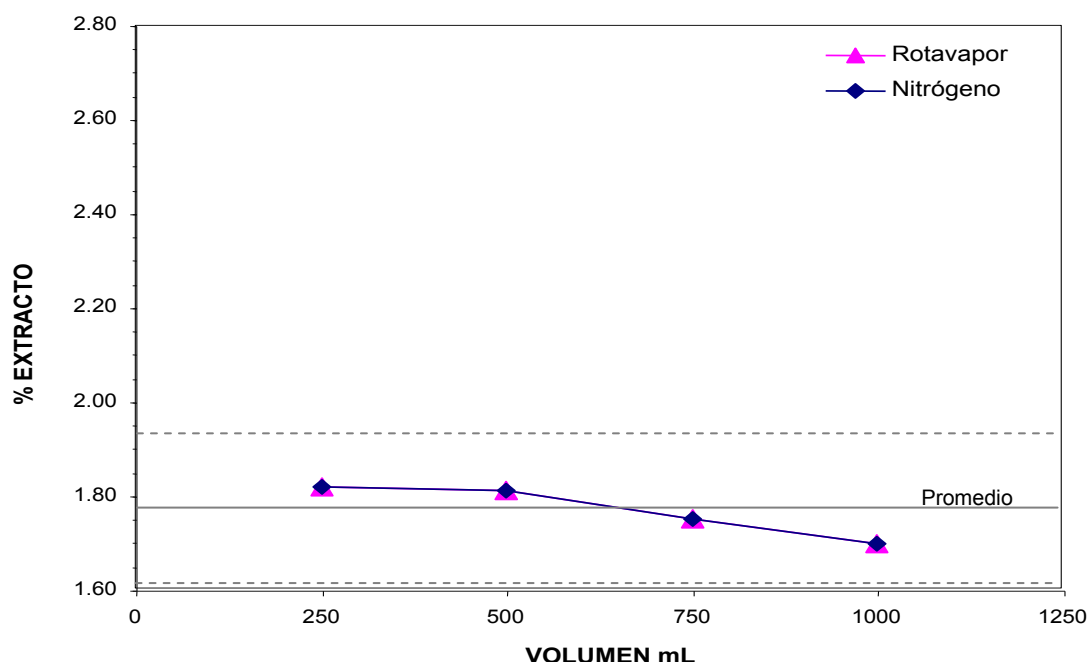


Figura 56. Valores promedio de los porcentajes de extracto obtenidos en los ensayos con diferentes volúmenes de disolvente, utilizando ambos métodos de evaporación.

De lo anterior se puede concluir que ambos métodos de evaporación utilizados generan resultados comparables, esto es, no influyen de manera importante. Sin embargo, es importante una composición homogénea de la película a evaluar para obtener resultados reproducibles.

4.2.8 Evaluación del efecto de pérdida de calor, durante la extracción a través de las paredes del matraz, sobre la cantidad de extracto obtenido

En esta etapa del trabajo, se propuso evaluar el efecto de la temperatura sobre los resultados de extracción, buscando un mejor control ésta, se cubrió con algodón la superficie del matraz que quedó expuesta al ambiente. Se realizaron tres extracciones con 1000 mL de disolvente, utilizando un matraz de extracción de 2000 mL y evaporación rotativa. Se utilizó la película 2 de polietileno.

Los resultados de porcentaje de extracto fueron los siguientes: 1.86, 1.86 y 1.83%, con un promedio de 1.85 %. La desviación estándar fue 0.02. Se observó un incremento en el porcentaje de extracto, acercándose considerablemente a los resultados obtenidos con 1000 mL de disolvente del experimento anterior. Asimismo, se cerraron los límites de tolerancia. Esto comprueba que las pequeñas variaciones en la temperatura de extracción influyen sobre los valores de porcentaje de extracto.

Figura 34

Valores de los porcentajes de extracto obtenidos con 1000 mL de disolvente, cubriendo el área de matraz que está en contacto con el medio ambiente con algodón y la evaporación en evaporación rotativa

%Extracto	$\bar{X} = 1.85$
1.86	$\sigma = 0.02$
1.86	
1.83	

De lo anterior, se puede concluir que pequeñas variaciones en la temperatura de extracción influyen de manera importante en el porcentaje de extracto obtenido.

4.2.9 Comportamiento de extracción utilizando matraces cilíndricos con chaqueta de calentamiento

Habiendo comprobado en el ensayo anterior, que pequeñas variaciones en la temperatura de extracción influyen sobre los valores de porcentaje de extracto, se realizaron experimentos con matraces cilíndricos (2000 mL) provistos de una chaqueta para circulación de agua a temperatura controlada (50 ± 0.1 °C), esta condición queda dentro de las recomendadas por FDA 50 ± 0.5 °C. Se compararon nuevamente los métodos de evaporación, FDA y el propuesto.

Película 1: Se realizaron 12 extracciones en cilindros enchaquetados, 6 de ellas se evaporaron por el método especificado por la FDA y el resto por el método de evaporación propuesto con evaporador rotativo.

Película 2: Se realizaron 6 extracciones en cilindros enchaquetados y se utilizó evaporador rotativo para la concertación del extracto.

4.2.9.1 Experimento con arrastre por nitrógeno

Los resultados de extracción promedio obtenidos con diferentes volúmenes de disolvente, se comparan entre sí en la Tabla 35 y 36 para las películas 1 y 2 respectivamente.

Tabla 35

Valores promedio para la película 1, con diferentes volúmenes, utilizando matraces cilíndricos enchaquetados y la evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno

Volumen (mL)	% extracto	Desv. est.
250	2.41	0.05
500	2.40	0.02
750	2.43	0.06
1000	2.38	0.03
Promedio	2.40	
Desv. est.	0.05	

Tabla 36

Valores promedio para la película 2, con diferentes volúmenes, utilizando matraces cilíndricos enchaquetados y evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno

Volumen (mL)	% extracto	Desv. est.
250	1.73	0.01
500	1.76	0.03
750	1.79	0.02
1000	1.80	0.04
Promedio	1.77	
Desv. est.	0.03	

Se observó una disminución en desviación estándar con una diferencia superior al 50% con respecto a los obtenidos en el inciso 4.2.7 (Tablas 29 y 30). Por consiguiente, los valores son más cercanos al valor promedio. Esto comprobó la importancia del control de la temperatura para obtener resultados confiables y repetitivos. Los resultados de este experimento con todos los volúmenes utilizados se muestran gráficamente en las Figuras 57 y 58, para las películas 1 y 2 respectivamente.

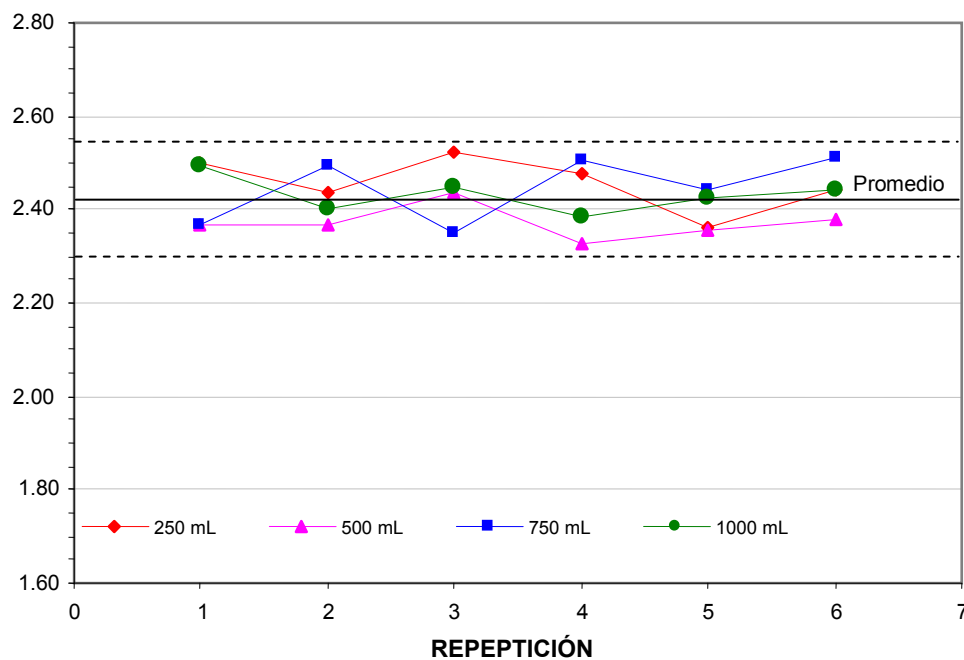


Figura 57. Los valores de porcentaje de extracto para la película 1, obtenidos con diferentes volúmenes, utilizando matraces cilíndricos enchaquetados y la evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno.

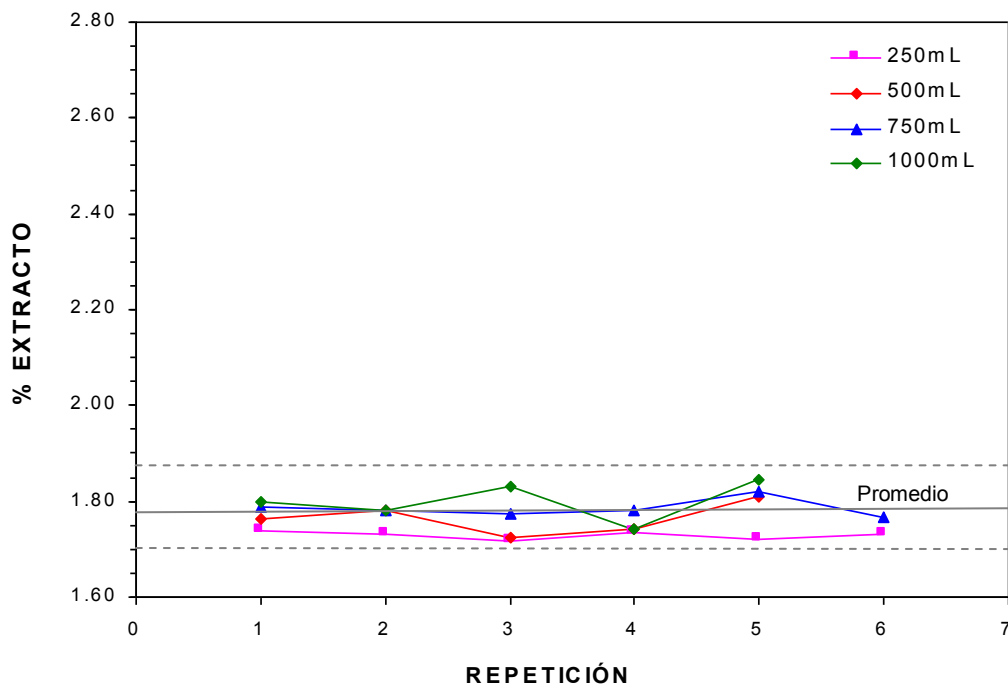


Figura 58. Los valores de porcentaje de extracto para la película 2, obtenidos con diferentes volúmenes utilizando matraces cilíndricos enchaquetados y la evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno.

En el comportamiento gráfico se observó claramente una mayor dispersión en el porcentaje de extracto en la película 1, esto indica que se trata de una muestra más heterogénea. Todos los valores quedaron dentro de los límites de aceptación con una distribución normal de 2σ , para ambas películas.

Los espectros IR de los extractos se comparan en las Figuras 59 y 60. Se observa que se mantienen las bandas del IR características igual que los extractos observados en los ensayos anteriores.

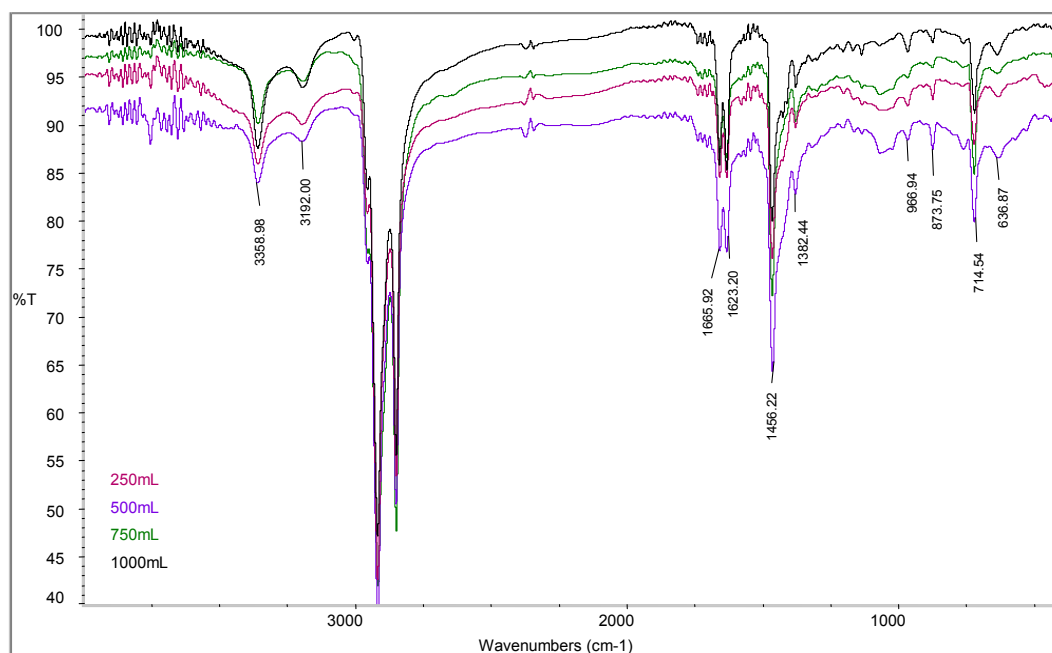


Figura 59. Espectros IR de los extractos obtenidos para la película 1 con diferentes volúmenes de extracción en cilindros encaquetados y la evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno.

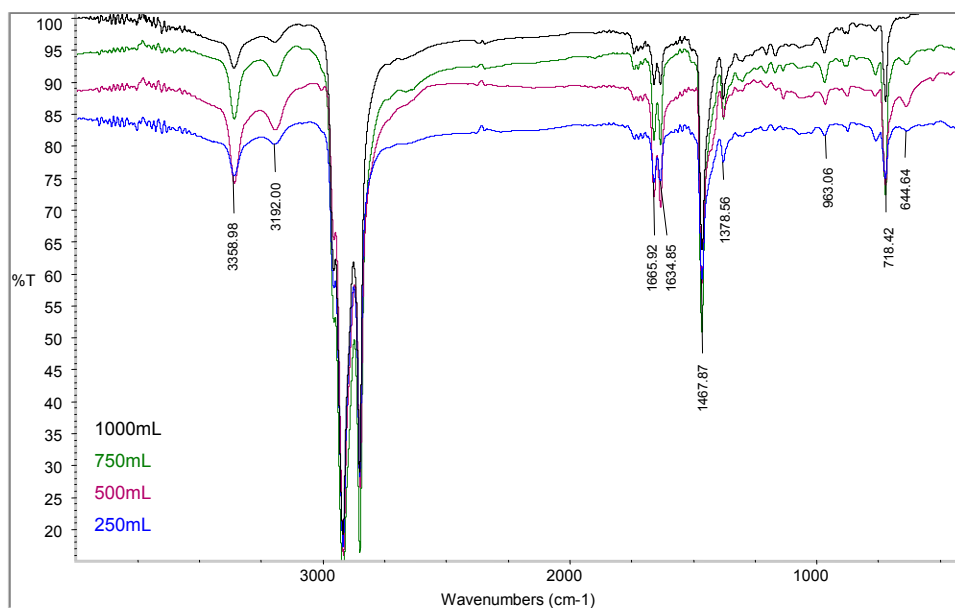


Figura 60. Espectros IR de los extractos obtenidos para la película 2 con diferentes volúmenes de extracción en cilindros encaquetados y la evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno.

De lo anterior, se puede concluir que el uso de los matraces cilíndricos con chaqueta de calentamiento, permite un mejor control en la temperatura de extracción y por consiguiente la reproducibilidad de resultados, además confirmó que el porcentaje de extracto no es afectado considerablemente por el volumen de extracción siempre que se mantenga la relación muestra/volumen.

4.2.9.2 Experimento con evaporador rotativo

Se realizaron extracciones para la película 1 utilizando para la concentración el evaporador rotativo, ya que al presentar ésta película una mayor dispersión de resultados, se considera un mayor error para hacer una comparación real de los métodos de evaporación.

Los porcentajes de extracto promedio para la película 1, obtenidos a los diferentes volúmenes utilizando matraces cilíndricos enchaquetados y evaporador rotativo, se comparan en la Tabla 37.

Tabla 37
Resultados de extracción con los diferentes volúmenes, utilizando
matraces cilíndricos enchaquetados y evaporador rotativo

Volumen (mL)	% extracto	Desv. est.
250	2.46	0.05
500	2.37	0.03
750	2.44	0.06
1000	2.43	0.03
Promedio	2.43	
Desv. est.	0.06	

Se observó el mismo comportamiento en el porcentaje de extracto obtenido que cuando se utilizó la evaporación con nitrógeno (Tablas 35 y 36). La comparación de los resultados de los porcentajes de extracto para cada volumen de extracción se muestra gráficamente en la Figura 61.

Con el propósito de verificar el efecto del volumen de extracción, se realizó un ensayo con 1500 mL de disolvente; los valores se añadieron a la gráfica de la Figura 61, se mantuvo la tendencia observada con los otros volúmenes. El promedio fue de 2.41% y desviación estándar de 0.02; estos valores son muy cercanos al promedio total de los ensayos de extracción.

Cabe señalar, que el porcentaje de extracto promedio obtenidos con el volumen de 1500 mL es similar que en el resto de las extracciones, sin embargo, la variación es menor. Todos los valores se encuentran dentro los límites de aceptación con una distribución normal de 2σ . Estos resultados indican que no hay efecto notable por el volumen del disolvente, sin embargo, la homogeneidad de la muestra si es un factor importante en la para obtener una menor dispersión de resultados.

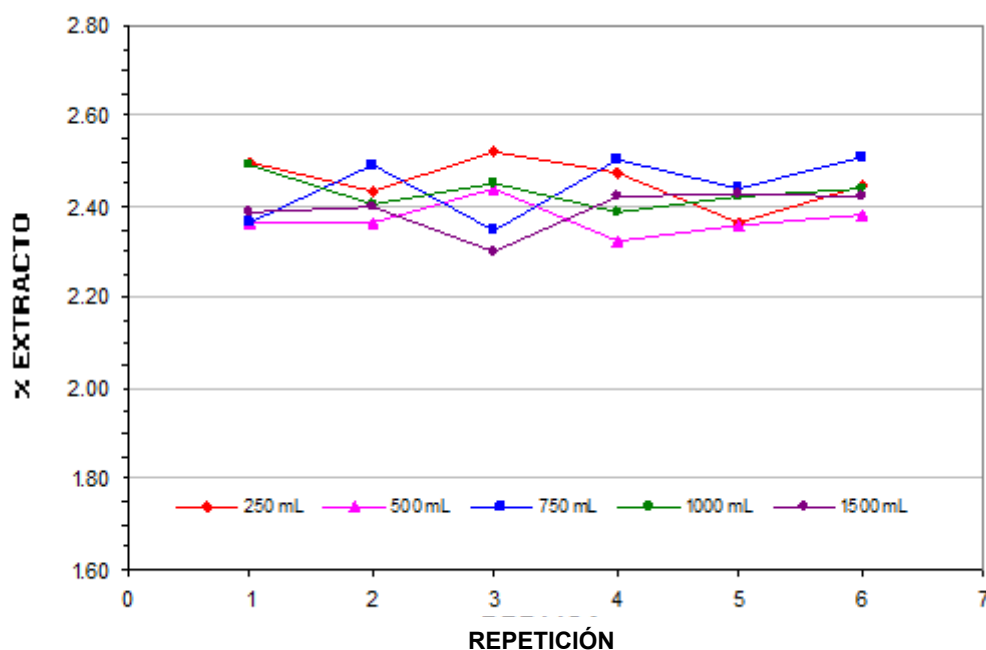


Figura 61. Porcentaje de extracto, con diferentes volúmenes, utilizando matraces cilíndricos enchaquetados y evaporador rotativo. Película antes evaluada en matraces de extracción.

Los espectros IR de los extractos se comparan en la Figura 62. No se observaron diferencias en las bandas con relación a las de los ensayos anteriores.

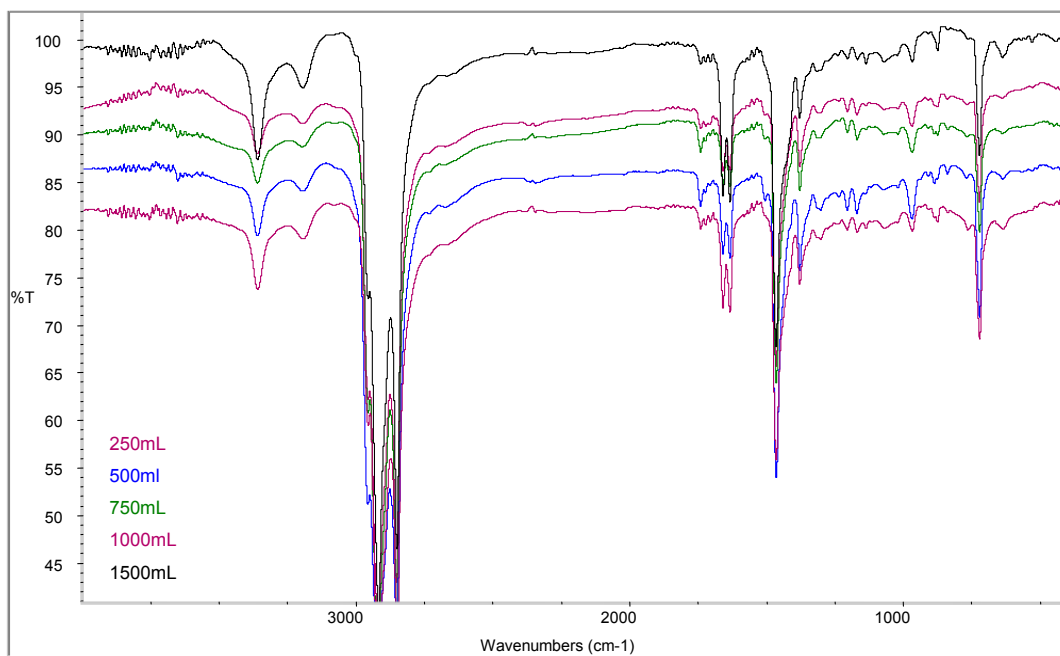


Figura 62. Espectros IR de los extractos obtenidos con diferentes volúmenes de disolvente, utilizando matraces cilíndricos enchaquetados y evaporador rotativo.

4.2.9.3. Comparación de resultados de métodos de evaporación

La comparación de los promedios de porcentaje de extracto obtenidos utilizando los cilindros enchaquetados, usando como método de evaporación con corriente de nitrógeno y evaporador rotativo se muestran en la Figura 63.

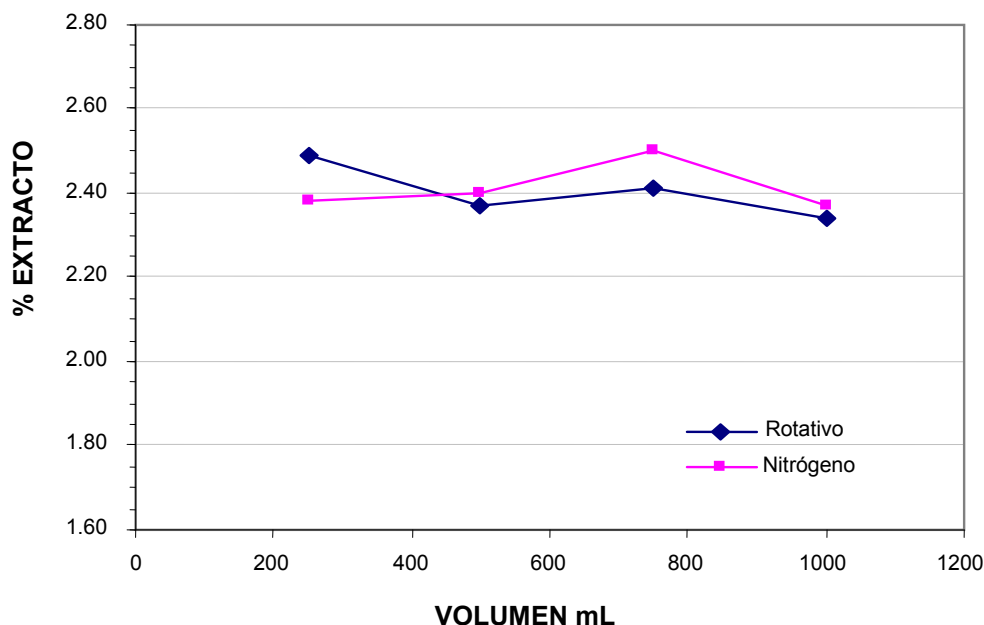


Figura 63. Valores de las extracciones obtenidas a 50°C, con diferentes volúmenes, utilizando los cilindros enchaquetados y ambos métodos de evaporación.

Al comparar los valores obtenidos para la película 1, no se aprecian diferencias significativas entre los resultados obtenidos con evaporación por arrastre con nitrógeno (Tabla 35) y los obtenidos con evaporador rotativo (Tabla 37). Tampoco hubo diferencia entre los límites de aceptación. Esto confirma que no hay efecto del volumen y método de evaporación sobre el porcentaje de extracto. Sin embargo, podemos señalar que la desviación mínima entre valores se obtuvo con un volumen de 500 mL, este volumen se recomienda como alternativo al de FDA (1000 mL).

Los espectros IR de los extractos obtenidos con 1000 mL y 250 mL de disolvente se comparan en la Figura 64. Aquí se confirman las bandas características observadas en el extracto, como en los ensayos anteriores. La similitud entre ambos espectros muestra que el volumen de disolvente utilizando en la extracción no afecta los componentes en el extracto.

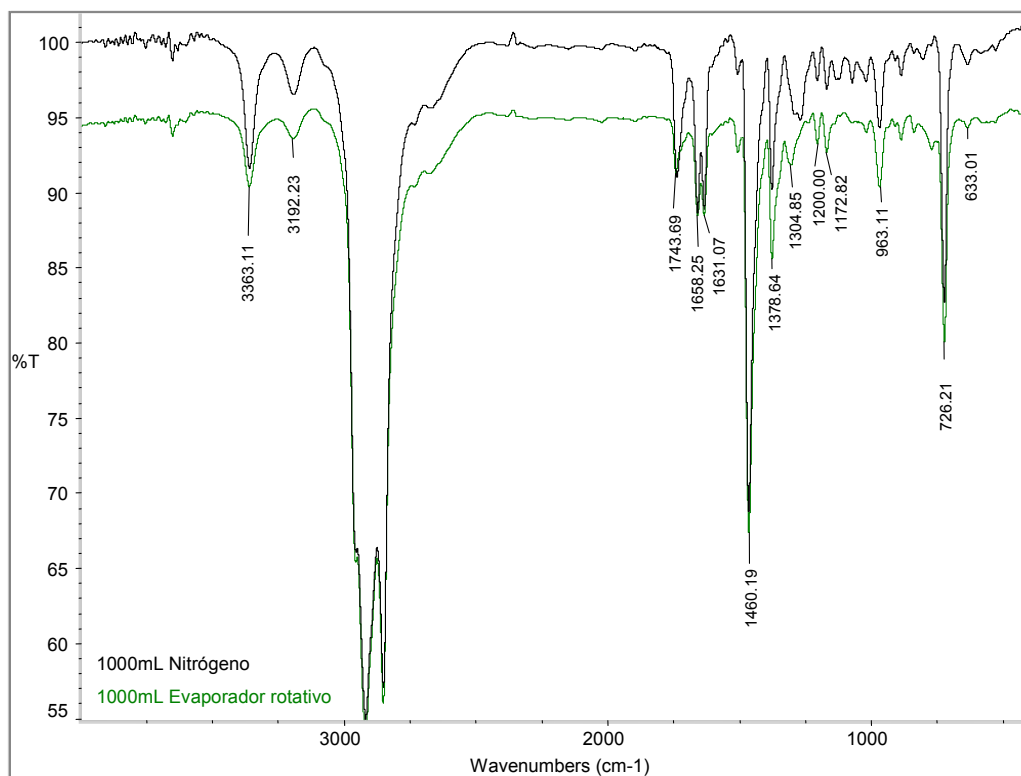


Figura 64. Espectros IR de los extractos obtenidos con 1000mL y 250 mL de disolvente.

4.2.9.4 Resultados de peso molecular por cromatografía de permeación en Gel

Los cromatogramas de distribución de pesos moleculares se comparan en la Figura 65, de la película antes de su extracción y de los extractos obtenidos a los volúmenes de 250 mL y 1000 mL para determinar la máxima variación posible. En el cromatograma correspondiente a la película antes de su extracción, se observa una señal principal en el intervalo de volumen de elusión (**Ve**) entre 12 y 20 mL que corresponde a un compuesto de alto peso molecular (polietileno) y una señal pequeña entre 21.5 y 22.5 mL que está asociada a ceras de bajo peso molecular debidas al proceso de polimerización y finalmente, señales asociadas al disolvente 24.5 a 28 mL.

Los cromatogramas de los extractos de 250 y 1000 mL presentan una señal de PE de bajo peso molecular (**Ve** 16 a 21.5 mL), la correspondiente a las ceras y las del disolvente. Además, hay otros compuestos de bajo peso molecular (**Ve** de 22.4 a 23 mL) que deben ser los aditivos utilizados durante la fabricación de la película.

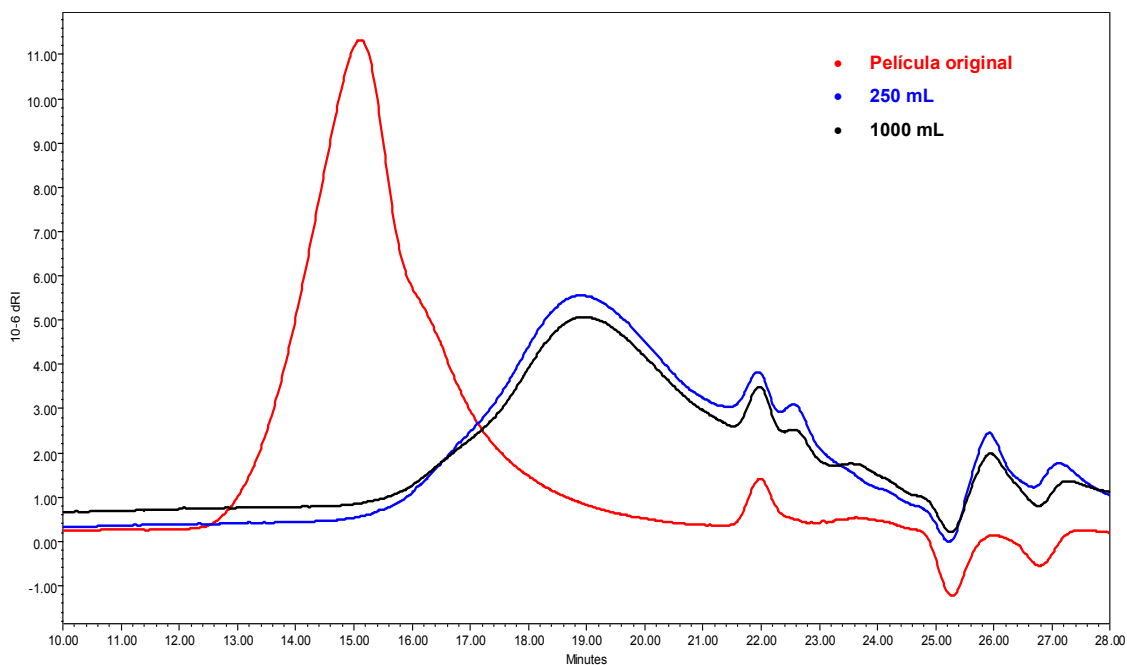


Figura 65. Cromatogramas de distribución de PM, de la muestra antes de la extracción, extractos obtenidos a los volúmenes de extracción de 1000 mL y 250 mL.

También se observa que los cromatogramas de los extractos de ambos volúmenes son prácticamente idénticos y permiten concluir que el volumen de extracción en el intervalo de 250 mL a 1000 mL, no afecta la composición del extracto. Esto indica que se puede utilizar cualquiera de estos volúmenes para la obtención de fracciones extraíbles en hexano.

4.2.10 Validación del método y volumen seleccionado

Se realizaron 30 repeticiones para el volumen de 1000 mL y para el volumen propuesto (500 mL) de disolvente de extracción utilizando la película 2 de polietileno, se promediaron los resultados y se calcularon sus desviaciones estándar. El resumen de resultados se presenta en la Tabla 38.

Tabla 38
Resultados de repetibilidad para los volúmenes de 1000 mL
y 500 mL de disolvente de extracción

Volumen	Promedio	Desv. est.
1000 mL	2.4112	0.07
500 mL	2.4099	0.06

En los resultados de repetibilidad, en los porcentajes de extracto obtenidos en las extracciones de 1000 mL y 500 mL de disolvente, no se observa diferencia en los promedios y desviaciones estándar correspondientes. Estos valores se utilizaron posteriormente en la comparación de ambos métodos mediante la prueba de Fisher, en el inciso 4.3.3. El comportamiento gráfico, se muestra en la Figura 64.

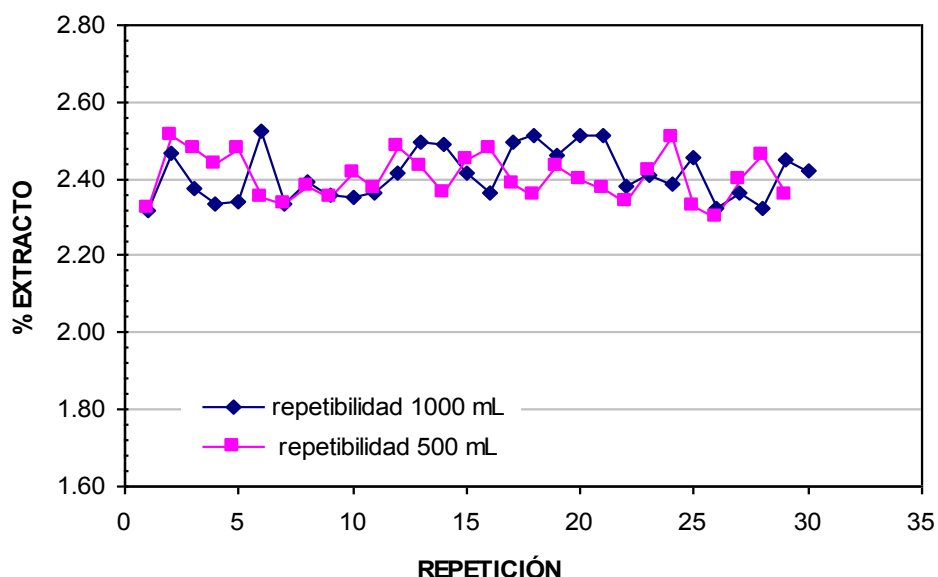


Figura 66. Resultados de porcentaje de extracto obtenidos en la repetibilidad de la extracción con 500 mL y 1000 mL de disolvente.

En los comportamientos gráficos de la repetibilidad, no se observan diferencias significativas lo cual indica que se puede utilizar ambos volúmenes de disolvente en la extracción (respetando la relación volumen/muestra) sin afectar los porcentajes de extracto.

Se realizó el análisis de distribución de pesos moleculares (PM), para ambos volúmenes (1000 mL y 500 mL) además del volumen a 250 mL (obtenido en el inciso 4.2.9.2) los cromatogramas se muestran en las Figuras 67, 68 y 69.

Los datos de peso molecular en número (Mn), peso molecular en peso (Mw) y polidispersidad son comparados en la Tabla 39, se observaron distribuciones de PM de fracciones de bajo peso molecular sin variaciones importantes, lo cual comprueba su similitud.

Tabla 39
Comportamiento de los pesos moleculares de los extractos obtenidos con los volúmenes de 250 mL, 500 mL y 1000 mL de disolvente

Volumen	Mn	Mw	Polidispersidad
250 mL	2502	4806	1.92
500 mL	2534	5013	1.97
1000 mL	2886	5397	1.87

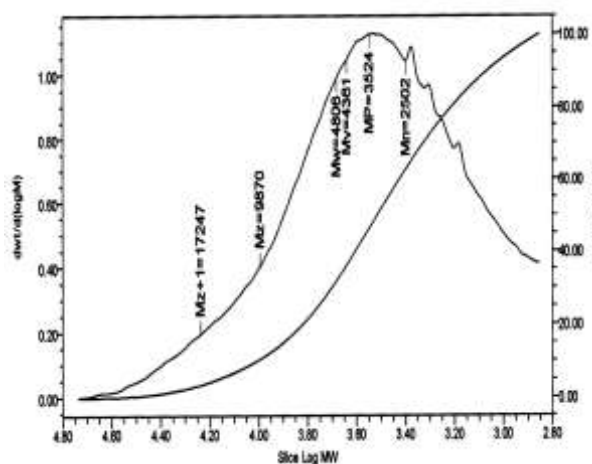


Figura 67. Cromatograma de GPC del extracto de ensayo de repetibilidad con 1000 mL.

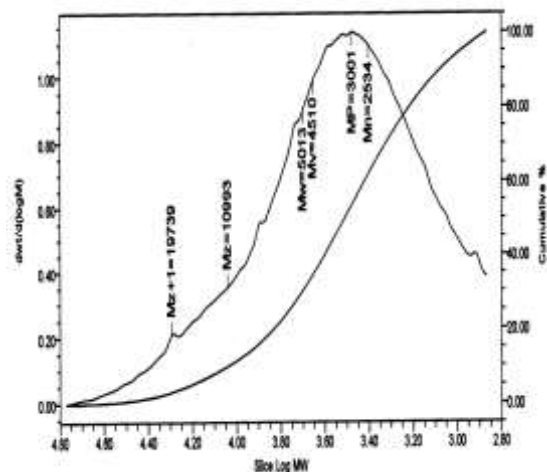


Figura 68. Cromatograma de GPC del extracto de ensayo de repetibilidad con 500 mL.

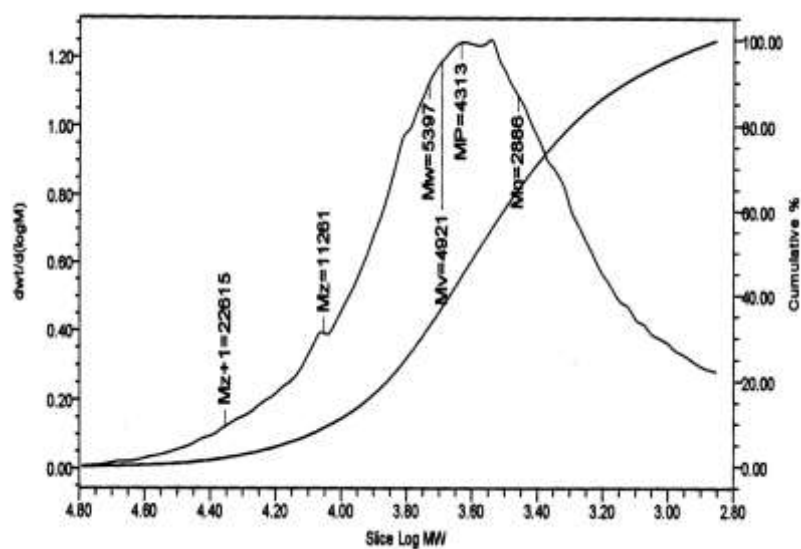


Figura 69. Cromatograma de GPC del extracto de ensayo con 250 mL (inciso 4.2.9.2).

4.3 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE DATOS

4.3.1 Comparación de los métodos de evaporación: nitrógeno y evaporador rotativo

Objetivo: Demostrar estadísticamente que no hay diferencia significativa en el porcentaje de extracto si se utiliza evaporador rotativo, en lugar de la evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno. Para demostrarlo es necesario que los valores de F_{Tabla} y $F_{calculada}$ cumplan las condiciones de la prueba de Fisher.

Hipótesis nula H_0 = Las medias de los tratamientos son iguales.

Para probar la hipótesis nula, se utilizaron los datos de la extracción al volumen de 1000 mL, obtenidos en el inciso 4.2.8, el método establecido por la FDA fue identificando como A y el método utilizando evaporador rotativo propuesto 1, fue identificando como B. Se compararon los resultados por medio de la prueba de Fisher. El resumen de los datos utilizados para realizar la comparación de Fisher se muestra en la Tabla 40.

Tabla 40

Resumen de datos para realizar la comparación de los métodos A (definidos por la FDA) y B (Propuesto 1) de acuerdo a la prueba de Fisher.

Evaporación	Promedio (\bar{X})	Desv. est. (σ)	Repeticiones	n-1
A (Nitrógeno)	2.14	0.03	$n_a = 5$	$n_a - 1 = 4$
B (rotativo)	1.87	0.04	$n_b = 6$	$n_b - 1 = 5$

Donde n_a son los grados de libertad para el método A; n_b para el método B. Utilizando el valor de $n_a - 1$ y $n_b - 1$ se consultó el valor de F_{Tabla} (F) en las Tablas de perfiles de distribución de Fisher a una cola, con un nivel de confianza de $F_{0.975}(n_1, n_2)$.

Donde:

$$F_{1-0.975} (5, 6) = 7.39$$

$$n_a - 1 = 4$$

$$n_a = 5$$

$$F_{1-0.975} (6, 5) = 9.36$$

$$n_b - 1 = 5$$

$$n_b = 6$$

Si la Desviación estándar de $n_a - 1$ ($\sigma, n_a - 1$) = 0.03 y

Si la Desviación estándar de $n_b - 1$ ($\sigma, n_b - 1$) = 0.04

Calculando:

$$F \frac{\sigma(n_a - 1)}{\sigma(n_b - 1)}$$

sustituyendo datos, entonces $F_{calculada} = 0.75$

Se compara la $F_{calculada}$ con la F_{Tabla} ,

Si $F_{calculada} > F_{1-0.975} (5, 6)$ y $F_{calculada} < 1/F_{1-0.975} (5, 6)$

entonces se demostró que no existe diferencia significativa entre los métodos de evaporación aplicados.

Sustituyendo datos:

$$0.75 > 7.39 (5, 6) \quad \text{y} \quad 0.75 < 1/9.36 (5, 6)$$

Como se puede observar, no se cumple con ninguna de las dos condiciones, por tanto no existe diferencia significativa en los métodos de evaporación. Esto indica que se puede utilizar cualquiera de los dos métodos sin afectar los porcentajes de extracción. La variación encontrada es debida solamente al azar.

4.3.2 Análisis de varianza (ANOVA)

Con los resultados de porcentaje de extracto obtenidos en los incisos 4.2.9.1 y 4.2.9.2 para la película 1, a los volúmenes de 250 mL, 500 mL, 750 mL y 1000 mL; utilizando como métodos de evaporación la corriente de nitrógeno (FDA) y evaporador rotativo como método propuesto, se construyó la Tabla 41 como se indicó anteriormente en el punto 2.8.9.2 inciso “a” Tabla 8.

Tabla 41
Resumen de resultados obtenidos a los diferentes volúmenes
para ambos métodos de evaporación.

FACTOR I Volumen	FACTOR II Evaporación	REPLICA (porcentaje de extracto)						Promedio	Suma Total Factor II
		1	2	3	4	5	6		
250 mL	Nitrógeno	2.3315	2.3638	2.4312	2.3764	2.4774	2.4629	2.4072	14.4432
	Evaporador rotativo	2.5008	2.4359	2.5206	2.4763	2.3633	2.4447	2.4569	14.7416
500 mL	Nitrógeno	2.3676	2.4001	2.4359	2.3927	2.3899	2.4294	2.4026	14.4156
	Evaporador rotativo	2.3650	2.3661	2.4391	2.3252	2.3582	2.3804	2.3723	14.2340
750 mL	Nitrógeno	2.3991	2.5094	2.4218	2.3448	2.3837	2.5196	2.4297	14.5784
	Evaporador rotativo	2.3657	2.4953	2.3502	2.5059	2.4407	2.5099	2.4446	14.6677
1000 mL	Nitrógeno	2.4027	2.3495	2.3750	2.3480	2.3613	2.4206	2.3762	14.2571
	Evaporador rotativo	2.4915	2.4031	2.4496	2.3865	2.4223	2.4417	2.4325	14.5947
PROMEDIO		2.4030	2.4154	2.4279	2.3945	2.3996	2.4512	2.4123	
Suma Gran Total (Factor I + II)									115.9323

Utilizando los datos de la Tabla 42 se realizó el análisis de ANOVA, para demostrar estadísticamente que no existe variación significativa en el porcentaje de extracto si se utiliza un volumen de disolvente diferente (250 mL, 500 mL y 750 mL) en lugar del definido por la FDA (1000 mL) y evaporador rotativo, en lugar de la evaporación por arrastre con corriente de nitrógeno, demostrando el cumplimiento de las hipótesis $H_o^{(1)}$, $H_o^{(2)}$ y $H_o^{(3)}$ de acuerdo al procedimiento descrito en el punto 2.8.9.2 incisos “b” al “n”.

Tabla 42
Análisis de Varianza, de las extracciones a los diferentes volúmenes
y métodos de evaporación para la película 1.

Variación	Grados de libertad	Cuadrado medio	F
Entre tratamientos $V_R = 0.01984$	3	$S_R^2 = 0.00661$	$F_R = 2.51$
Entre métodos de evaporación $V_C = 0.0062$	1	$S_C^2 = 0.0062$	$F_C = 2.34$
interacción $V_I = 0.01418$	3	$S_I^2 = 0.00473$	$F_I = 1.80$
Residual o aleatoria $V_E = 0.10508$	40	$S_E^2 = 0.00263$	
Total $V = 0.145275$	39		

Se compara la F_{Tabla} con la $F_{calculada}$,

Si $F_{Tabla\ 95\%} (3, 40) > F_R\ calculada$

Sustituyendo datos:

$$2.51 > 2.84 (2, 40)$$

Se demuestra el cumplimiento de la hipótesis $H_0^{(1)}$ según la ecuación (44), es decir, los resultados de porcentaje de extracto no dependen de los diferentes volúmenes de disolvente empleados para realizar la extracción, siempre y cuando se respete la proporción muestra/volumen.

Si se cumple la ecuación:

$$F_{Tabla} (1, 40) > F_C\ calculada$$

Sustituyendo datos:

$$2.34 > 4.08 (1, 40)$$

Se demuestra el cumplimiento de la hipótesis $H_o^{(2)}$ de la ecuación (45), los resultados de porcentaje de extracto no dependen del método de evaporación para la concentración del extracto.

Si se cumple la ecuación:

$$F_{\text{Tabla}}(3, 40) > F_{I \text{ calculada}}$$

Sustituyendo datos:

$$1.80 > 72.84(2, 40)$$

Se demuestra el cumplimiento de la hipótesis $H_o^{(3)}$ de la ecuación (46), No existe interacciones entre los tratamientos a diferentes volumen de disolvente y métodos de evaporación.

Al demostrar el cumplimiento de las hipótesis $H_o^{(1)}$, $H_o^{(2)}$ y $H_o^{(3)}$, es decir que no existe diferencia significativa en los porcentajes de extracto a los diferentes volúmenes y métodos de evaporación, así como no existió interacciones de entre ellos. Todo ello demostró que es posible obtener valores de porcentaje de extracto estadísticamente comparables a los diferentes volúmenes y métodos de evaporación. Por lo tanto se puede utilizar cualquiera de los volúmenes (250 mL, 500 mL, 750, y 1000 mL) y utilizar evaporador rotativo como método de evaporación alternativo.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo se optimizó el método para la extracción de Fracciones Extraíbles en hexano para Películas de Polietileno, utilizadas en el empaque de alimentos, citado en el volumen 21 inciso 177.1520 del Código Federal de Regulaciones (FDA), así como la caracterización de las mismas para el cumplimiento de las especificaciones para realizar la extracción, a partir de los resultados se puede concluir lo siguiente:

CARACTERIZACIÓN DE LAS PELICULAS

- El uso del Calorímetro Diferencial de Barrido permite obtener más información sobre el comportamiento de fusión de la película caracterizada, que cuando la medición se lleva acabo en un fusiómetro. Se obtiene mayor precisión en el punto de fusión del material, la mezcla de componentes y su capacidad calorífica necesaria para la fusión.

EXTRACCIÓN

- Durante la extracción de las fracciones extraíbles es de vital importancia evitar las variaciones de temperatura, ya que aún si éstas son pequeñas afectan los resultados de porcentaje de extracto, aumentando así la variación de resultados, lo cual se refleja en la desviación estándar.
- El uso de matraces cilíndricos enchaquetados para la extracción reduce en un 50% la desviación estándar en los resultados de porcentaje de extracto, lo que confirma un mejor control en temperatura de extracción.
- El volumen óptimo de disolvente utilizado durante la extracción, determinado experimentalmente (500 mL) es 50% menor que el recomendado por FDA (1000 mL), esto reduce costos al utilizar un volumen menor de disolvente y tiempo en el análisis al reducir el tiempo de concentración del extracto.

- En la etapa de concentración del extracto se redujo en 10% el volumen utilizado (de 60 mL a 6 mL) para la recolección del mismo en el lavado del matraz de evaporación. Esto reduce la emisión de disolvente a la atmósfera, en la etapa de evaporación final, reduciendo la pérdida de nitrógeno y disolvente, durante ésta etapa.
- En la evaporación se acortó el tiempo de concentración del extracto al emplear evaporador rotativo de 8 a 3 horas. El método propuesto también redujo el tiempo final de análisis, lo cual es de suma importancia cuando se realizan servicios.
- La temperatura de secado del extracto se redujo de 80°C a 50°C, al reducir la temperatura de secado se evitó la degradación del extracto y la pérdida de material por la misma causa. El peso constante se alcanzó en un tiempo de 2h.
- Al reducir el volumen de disolvente se facilita el manejo del extracto durante la filtración, ya que la pérdida del mismo por derrame, repercute en el resultado de porcentaje de extracto y por consiguiente en la desviación de resultados promedio.

CARACTERIZACIÓN DE EXTRACTOS

- El análisis por Espectroscopia Infrarroja del extracto permitió evaluar su posible degradación. Comprobó la similitud de componentes a diferentes volúmenes de extracción y ambos métodos de evaporación, lo que confirma que el evaporador rotativo es una técnica alternativa.
- El porcentaje de extracto no se ve afectado por el volumen de disolvente en la extracción en el rango de 250 mL a 1000 mL. Es posible reducir el volumen de disolvente utilizado, y así disminuir costo y tiempo de análisis.
- De acuerdo al análisis estadístico de resultados se demuestra que el método de evaporación definido por la FDA y el método alterno de evaporador rotativo, pueden ser utilizados indistintamente, obteniendo resultados estadísticamente comparables.

- La evaluación estadística y los resultados de extracción demuestran que el método propuesto con 500 mL de disolvente, utilizando evaporador rotativo para concentración del extracto, reduce el tiempo y costo del análisis, con una desviación estandar menor al 1%.
- El estudio económico de ambos métodos; el propuesto y el de FDA demuestra que se puede tener un ahorro de solvente de un 50% y un ahorro de energía del 79%.

Tabla 10

Resumen de experimentos de la obtención de porcentajes de extracto

Experimento	Condiciones	Propósito
1	Película 1 FDA: Volumen: 1000 mL, Evaporación: nitrógeno Temperatura de extracción: 50°C, secado: 80°C. PROPUESTO: Volumen: 1000 mL, Evaporación: rotativa Temperatura de extracción: 50°C, secado: 80°C.	Comparar el efecto del método de Evaporación definido por la FDA y el método propuesto de evaporación rotativa, sobre el porcentaje de extracto.
OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE PRUEBA		
2	Película 1 Volumen: 1000 mL, Evaporación: rotativa Temperatura de extracción: 30° y 50°C, secado: 80°C.	Evaluar el efecto del cambio de temperatura de extracción (disminución de 50°C a 30°C) sobre el porcentaje de extracto.
3	Película 1 FDA: Volumen: 1000 mL, Evaporación: nitrógeno Temperatura de extracción: 50°C, secado: 80°C. PROPUESTO: Volumen: 1000 mL, Evaporación: rotativa Temperatura de extracción: 50°C, secado: 80°C.	Comparación de los métodos de Evaporación descartando la posible variación por película heterogénea.
4	Película 1 FDA: Volumen: 1000 mL, Evaporación: nitrógeno Temperatura de extracción: 50°C, secado: 80°C. PROPUESTO: Volumen: 1000 mL, Evaporación: rotativa Temperatura de extracción: 50°C, secado: 50°C.	Evaluar el efecto de la temperatura de secado (desde la recomendada por FDA 80°C hasta 50°C) sobre el porcentaje de extracto.

Tabla 10

Resumen de experimentos de la obtención de porcentajes de extracto (continuación)

Experimento	Condiciones	Propósito
5	Película 1 FDA: Volumen: 1000 mL, Evaporación: rotativa Temperatura de extracción: 50°C, secado: 50°C. PROPUESTO 1: Volumen: 1000 mL Temperatura de extracción: 50°C, secado: 50°C.	Evaluar el efecto del tiempo que toma el disolvente en alcanzar la temperatura de extracción definida por la FDA sobre el porcentaje de extracto.
6	Película 1 PROPUESTO 2: Volumen: 500 mL, Evaporación: nitrógeno Temperatura de extracción: 50°C, secado: 50°C. PROPUESTO 3: Volumen: 500 mL, Evaporación: rotativa Temperatura de extracción: 50°C, secado: 50°C.	Evaluar el efecto del Volumen del disolvente de extracción sobre el porcentaje de extracto, bajo la condiciones de ambos métodos de evaporación. Se mantuvo la relación Volumen/película.
7	Película 1 Película 2 Volumen: 250 mL, 500 mL, 750 mL y 1000 mL Evaporación con rotativa y nitrógeno. Temperatura de extracción: 50°C, secado: 50°C.	Definir el comportamiento de extracción en función de los diferentes volúmenes de disolvente, y ambos métodos de evaporación.
8	Película 1 Volumen: 1000 mL Evaporación con rotativa. Temperatura de extracción: 50°C, secado: 50°C. Se cubrió la pared del matraz que estuvo en contacto con el medio ambiente	Evaluar el efecto de la pérdida de calor durante la extracción a través de las paredes del matraz, sobre el porcentaje de extracto.

Tabla 10

Resumen de experimentos de la obtención de porcentajes de extracto (continuación).

Experimento	Condiciones	Propósito
MÉTODO DE PRUEBA ÓPTIMIZADO		
9	Película 1 Película 2 Volumen: 1000 mL Evaporación con nitrógeno y rotativa Temperatura de extracción: 50°C, secado: 50°C.	Evaluación del comportamiento de extracción, utilizando matraces de extracción cilíndricos con chaqueta de calentamiento, y mejorar el control de la temperatura durante la extracción y basándose en la observación de que la cantidad de extracto obtenido durante las extracciones utilizando matraces redondos, se ve afectado por pérdida de calor, a través de la pared del matraz. Se realizó además extracciones con 1500 mL de disolvente con el propósito de verificar el comportamiento de la curva de extracción.
10	Película 1 Volumen: 500 mL y 1000 mL Evaporación con rotativa Temperatura de extracción: 50°C, secado: 50°C.	Validar el método propuesto 3 (500mL de disolvente y evaporación rotativa): tomando como referencia el método definido por la FDA (1000mL de disolvente y evaporación con corriente de nitrógeno). Se realizaron 30 repeticiones para cada uno de ellos.

Tabla 44

Resumen de resultados experimentales de la obtención de porcentajes de extracto

Experimento	Condiciones	Propósito	Porcentaje Promedio	Desviación estándar	Observaciones
1	FDA: Volumen: 1000 mL Evaporación: Nitrógeno Temperatura de extracción: 50°C, secado: 80°C	Comparación de diferentes métodos de evaporación del disolvente de los extractos obtenidos por el método FDA	3.13	0.51	<ul style="list-style-type: none">Ambos métodos de evaporación presentaron un porcentaje de error mayor al 5 %.Por Espectroscopía IR no existe diferencia, el uso de evaporación rotativa como método alternativo no tiene efecto sobre el tipo de componentes obtenidos.Existe problema en el control de temperatura.
	PROPUESTO: Volumen: 1000 mL Evaporación: rotativa Temperatura de extracción: 50°C, secado: 80°C		2.85	0.19	
Optimización del método de prueba					
2	Volumen: 1000 mL Evaporación: rotativa Temperatura de extracción: 30°C y 50°C, secado: 80°C	Evaluación del efecto de disminución la temperatura (de 50°C a 30°C) sobre el proceso de extracción.	1.10	0.12	<ul style="list-style-type: none">El control de temperatura durante el tiempo de extracción tuvo un efecto importante sobre los porcentajes de extracción.Por Espectroscopía IR no existe diferencia significativa en el tipo de componentes extraídos.
3	FDA: Volumen: 1000 mL Evaporación: Nitrógeno Temperatura de extracción: 50°C, secado: 80°C	Comparación de los métodos de evaporación descartando la posible variación por película heterogénea.	2.13	0.09	<ul style="list-style-type: none">La variación en el porcentaje de extracción no es provocada por la heterogeneidad de la película, sino a otros factores no controlados (método, temperatura y manejo de extracto).
	PROPUESTO: Volumen: 1000 mL Evaporación: rotativa Temperatura de extracción: 50°C, secado: 80°C		2.28	0.14	
4	FDA: Volumen: 1000 mL Evaporación: Nitrógeno Temperatura de extracción: 50°C, secado: 80°C	Evaluación del cambio de temperatura de secado (de 80°C hasta 50°C) sobre el proceso de secado final.	* peso en pérdida extracto: 0.0002	0.0001	<ul style="list-style-type: none">El extracto secado a 80°C presentó una pérdida ligeramente mayor que el de 50°C, es probable que deba a pérdida de compuestos de bajo peso molecular.Por Espectroscopía IR no existe diferencia significativa, el extracto secado a 80°C tuvo coloración amarilla indicando posible degradación del material.
	PROPUESTO: Volumen: 1000 mL Evaporación: rotativa Temperatura de extracción: 50°C, secado: 80°C		0.0004	0.0003	

Tabla 44

Resultados experimentales de la obtención de porcentajes de extracto (continuación)

Experimento	Condiciones	Propósito	Porcentaje Promedio	Desviación estándar	Observaciones
5	FDA: Volumen: 1000 mL Evaporación: rotativa Temperatura de extracción: 50°C, secado: 50°C PROPUESTO: Volumen: 1000 mL Evaporación: rotativa Temperatura: Extracción: 50°C, secado: 50°C	Comparación de los métodos de evaporación descartando la variación de tiempo de estabilización de la temperatura de extracción.	2.14	0.14	<ul style="list-style-type: none"> El porcentaje de error es mayor al 5% en ambos métodos de evaporación. Existen variaciones en el porcentaje de extracto. Por Espectroscopía IR no existe diferencia significativa. La temperatura es un factor aún no ha sido controlado.
			1.87	0.15	
6	PROPUESTO 2: Volumen: 500 mL Evaporación: Nitrógeno Temperatura: Extracción: 50°C, secado: 50°C PROPUESTO 3: Volumen: 500 mL Evaporación: rotativa Temperatura de extracción: 50°C, secado: 50°C	Evaluación del efecto de variación de volumen de disolvente y proporción película/disolvente, bajo las condiciones de ambos métodos de evaporación.	2.36	0.27	<ul style="list-style-type: none"> El porcentaje de error mayor al 5% en ambos métodos de evaporación. Los resultados por la evaporación con corriente de nitrógeno presentó mayor porcentaje de error y desviación estándar. El promedio y desviación estándar de los extractos secados por evaporación rotativa presentaron similitud con Experimento. 5 Por Espectroscopía IR no existe diferencia significativa. Por GPC no existe diferencia significativa. El control de temperatura no ha sido estable.
			2.38	0.15	

Tabla 44

Resumen de resultados experimentales de la obtención de porcentajes de extracto (continuación).

Experimento	Condiciones	Propósito	Porcentaje promedio	Desviación estándar	Observaciones
7	<p>Volumen: 250 mL, 500 mL, 750 mL y 1000 mL Temperatura de extracción: 50°C, secado: 50°C</p> <p>Película 1 Evaporación: nitrógeno. rotativa</p> <p>Película 2 Evaporación: nitrógeno. rotativa</p>	Evaluación del Efecto del volumen de disolvente y la relación película-disolvente, sobre el peso de extracto en ambos métodos de evaporación.	<p>2.16 2.17</p> <p>1.77 1.77</p>	<p>0.21 0.20</p> <p>0.08 0.06</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Comparando por Espectroscopía IR los extractos obtenidos de películas probadas a los diferentes volúmenes y métodos de evaporación no existe diferencia significativa. • Los resultados muestran similitudes en comportamiento de extracción a ciertos volúmenes, bajo las dos técnicas de evaporación. • El volumen de disolvente (relación disolvente/película) para la extracción no tiene efecto significativo en los resultados. • Existen factores sin controlar que no permitieron observar un comportamiento real. • El factor de control de temperatura no ha sido el idóneo. • El volumen de 1000 mL presenta un descenso en 0.1% en extracto con respecto al de 250 mL, se sospecha pérdida de calor a través de las paredes del matraz de extracción. • Se tienen controlados los factores de manejo de extracto y método. • Se obtuvo un porcentaje de error menor al 5% en la película 2, es probable sea más homogénea que la película 1. • La película 2 muestra una desviación estándar es menor al 0.1. • Una composición homogénea de la película evaluada arroja resultados reproducibles.
8	<p>Volumen: 1000 mL Evaporación rotativa. Temperatura de extracción: 50°C, secado: 50°C Se cubrió la pared del matraz en contacto con el medio ambiente</p>	Evaluación del Efecto de pérdida de calor, durante la extracción a través de las paredes del matraz, sobre la cantidad de extracto.	1.85	0.02	<ul style="list-style-type: none"> • Se evitó la pérdida de calor a través de las paredes del matraz lo cual se reflejó en el porcentaje de extracto. • Pequeñas variaciones en la temperatura de extracción influyen de manera importante en el porcentaje de extracto.

Tabla 44

Resumen de resultados experimentales de la obtención de porcentajes de extracto (continuación).

Experimento	Condiciones	Propósito	Porcentaje Promedio	Desviación estándar	Observaciones
Método de prueba optimizado					
9	Volumen: 1000 mL Temperatura de extracción: 50°C, secado: 50°C	Evaluación del Comportamiento de extracción, utilizando matraces de extracción cilíndricos con chaqueta de calentamiento.			<ul style="list-style-type: none"> • La película 1 existe desviación estándar y porcentaje de error similar al al Experimento 7 • El promedio tuvo una variación apenas 0.08 % menor con respecto al Experimento 8 • Nuevamente la película 1 existe mayor porcentaje de extracto, error y desviación estándar que la película 2. • La película 2 existe un porcentaje de extracto con un ligero aumento que en el Experimento 7, sin embargo, el porcentaje de error y desviación estándar fueron menores. • En las dos películas por Espectroscopía IR no existe diferencia significativa, comprando los extractos a los diferentes volúmenes y ambos métodos de evaporación. • En las dos películas probadas ambos métodos de evaporación y volúmenes de extracción presentaron datos comparables. • El uso del matraz cilíndrico permitió un mejor control de la temperatura durante el tiempo de extracción y la variación definida por la FDA (± 0.5).
	Película 1 Evaporación: nitrógeno Evaporación rotativa		2.41 2.40	0.06 0.07	
	Película 2 Evaporación rotativa		1.77	0.03	
10	Volumen: 500 mL y 1000 mL Evaporación rotativa Temperatura de extracción: 50°C, secado: 50°C	Validación del método y volumen seleccionado	2.41 2.41	0.07 0.06	<ul style="list-style-type: none"> • Se obtuvieron desviación estándar y porcentaje promedio y de error con similitud al ensayo 4.2.11. • No existen variaciones significativas entre ambos volúmenes de extracción. • Por Espectroscopía IR no existe diferencia significativa en la distribución de PM. • El volumen de 500 mL con el uso de la evaporación rotativa (propuesto 3) es estadísticamente y experimentalmente recomendado como método alternativo para la extracción de fracciones extraíbles en hexano.

BIBLIOGRAFÍA

1. Rojas Cecilia. El envase como un sistema. Empaque Preformase. Año 7. No. 70. México. (1997).
2. Vidales G. Ma. Dolores. El envase en el siglo XX. UNAM. Empaque Performance. Año 9 No. 93. México. (1999).
3. Vidales G. Ma. Dolores. El plástico, el material de la infinita transformación. UNAM. Empaque Performance. Año 10 No. 109. México. (2000).
4. Briston John H. Plastics Films. Capitulo 11 por Katan L. L. 3ª Ed. Editorial Longaman. Singapore. (1990).
5. U.S. Department of Health and Human Services. U.S. Food and Drug Administration Backgrounder. Alimentos Seguros: Como lo logra un equipo. Papel que juega la Seguridad de los Alimentos. Septiembre 24, 1998. <http://www.fda.gov>, Fecha de consulta: agosto 2005
6. U.S. Department of Health and Human Services, U.S. Food and Drug Administration. Getting information from FDA. FDA Consumer magazine Diciembre 1990. Emisión Pub. No. FDA 98-1167, Reimpresión Marzo 2004. <http://www.fda.gov>
7. Moreno Carlos. La Normalización Estadounidense y sus índices de Calidad. Empaque Performance. Año 5. No. 47. México. (1995).
8. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Norma Mexicana NMX-EE-148-1982 Envase y embalaje – Terminología básica. Dirección general de Normas. (1982).
9. Noriega Juan Salvador. Películas de plástico. Empaque Performance. Año 9 No. 101. México. (2000).
10. Autor no especificado. La importancia de los plásticos en la industria del empaque y del envase. Empaque Performance. Año 7 No. 74. México. (1997).
11. Salazar Francisco (ALIPLAST), Sánchez Oscar (CAIP). América latina: ¿Qué se fabrica en plástico?. Tecnología del plástico. No. 144. (2004).

BIBLIOGRAFÍA

12. Equipo Editorial de Tecnología del Plástico, Méndez Alicia. Informe especial. 50 grandes transformadores de lámina y película plástica en América Latina. Tecnología del plástico. No. 145. (2004).
13. Centro Empresarial del Plástico. Instituto Mexicano del Plástico Industrial (IMPI). Industria del Plástico en México. Información Estadística 2004.(2004).
14. Rodríguez T. José Antonio. El empaque de Alimentos. Empaque Performance. Año 7 No. 77. México. (1998).
15. Rodríguez Tarango José Antonio. Manual de ingeniería y diseño de envase y embalaje para la industria de los alimentos, químico, farmacéutica y cosméticos. 4ª Impresión. Editado por Instituto Mexicano de profesionales en envase y embalaje S.C., México. (2003).
16. Ángulo Inmaculada, Suárez Gaiker Ma. José. Materiales plásticos para uso alimentario: legislación, formativa y recomendaciones. PlastUnivers. No. 48. <http://www.plastunivers.es/Tecnica/Hemeroteca> , (Diciembre 1997-Enero 1998). Fecha de consulta: agosto 2005.
17. Sacharow Stanley, B.A., Griffin Roger C. Jr., B.S., M.S. Statutory and Religious Regulations Affecting Food and Packing. Principles of Food Packing. Capitulo 14. AVI Publishing Company Westport, Connecticut U.S.A. (1980).
18. Code Federal Regulations. Food and Drugs. Volumen 21 partes de 170 a 199. U.S.A. (Revisión abril de 1999).
19. U.S. Food and Drug Administration. U.S, Department of Health and Human Services, Center for Food Safety & Applied Nutrition, Office of Food Additive Safety. Guide for de Industry. Guide for de Industry. Preparation of Food Contact Notifications and Food Contact Substances: Toxicology Recommendations. Guía Final. (2002). <http://www.fda.gov>

BIBLIOGRAFÍA

20. U.S. Food and Drug Administration, U.S. Department of Health and Human Services, Center for Food Safety & Applied Nutrition, Office of Food Additive Safety. Guide for de Industry. Preparation of Food Contact Notifications and Food Additive Petitions for Food Contact Substances: Chemistry Recommendations. Guía Final. (2002). <http://www.fda.gov>
21. U.S. Food and Drug Administration, U.S. Department of Health and Human Services, Center for Food Safety & Applied Nutrition, Office of Food Additive Safety. Guide for de Industry. Guide for de Industry. Preparation of Food Contact Notifications: Administrative. Guía Final. (2002). <http://www.fda.gov>
22. U.S. Food and Drug Administration, U.S. Department of Health and Human Services, Center for Food Safety & Applied Nutrition, Industry Activities Staff Flyer. Procedimientos para Importación de la FDA. <http://www.fda.gov>
23. U.S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, Center for Drug Evaluation and Research (CDER), Center for Biologics Evaluation and Research (CBER). Guide for Industry. Q2B Validation of Analytical. Procedures: Methodology. (1996). <http://www.fda.gov>
24. Brewer M. Susan. Reusing Food Packaging is it safe?. University of Illinois at Urbana-Champaign. College of Agriculture. Cooperative Extension Service. Circular 1320A. U.S.A. (1992).
25. Rojas Cecilia. Interrelación envase-producto. Empaque Performace. Año 7 No. 70. México. (1997).
26. Rodríguez T. José Antonio. Interrelación envase producto. Empaque Performace. Año 8 No. 81. México. (1998).
27. Mahuzier G, Hamon M. Abrégé de Chimre Analytique. Métodos de Separación. Tomo 2. Ed. Masson. Paris, New York, Barcelona, Milan. (1998).
28. E.M. Selk Susan. Understanding plastics packaging technology. Hanser / Gardner publication Inc. U.S.A. (1997).

BIBLIOGRAFÍA

29. Uribe Velasco Miguel, Y. Mehrenberger Pierre. Los polímeros, Síntesis y caracterización. 1ª reimpresión. Editorial LIMUSA. México. (1986).
30. Annual Book ASTM Standard Vol. 08.01. ASTM-D1600-99a. Terminología Estándar para Relación de Términos Abreviados para Plásticos. (2005).
31. Instituto Mexicano Año del Plástico Industrial. Enciclopedia del Plástico. Tomo 3. 2ª. Ed. México. (2000).
32. Rubin Irvin I. Handbook of plastic materials and technology. Volúmenes 27, 28, 29 y 33. Editorial Wiley-Interscience. John Wiley & Song, Inc. U.S.A. (1990).
33. Center Food Safety & Applied Nutrition, International Food Information Council. Aditivos en Alimentos. U.S. Food and Drug Administration. Folleto. (1992). <http://www.fda.gov>
34. Gächter R, Müller H. Plastics additives. Stabilizers, processing aids, plasticizer, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics. 4a. ed. editorial Hanser/Gardner Publications, Inc. Cincinnati. (1993).
35. International Food Information Council (IFIC) Foundation. Food and Drug Administration. Food additives. (2000). <http://www.fda.gov>
36. U.S. Department of Health and Human Services, U.S. Food and Drug Administration, Center Food Safety & Applied Nutrition. FDA's Office of Food Additive Safety. (Reimpreso de la Food Safety Magazine. Impresión diciembre 2002/enero 2003). <http://www.fda.gov>
37. Mark Herman F, Othmer Donald F, Overbergen Charles G, Seaborg Glenn T: Encyclopedia of chemical technology. Volúmenes 7 y 9. Editados por Wiley John & Sons. Editorial Wiley-Interscience publication. U.S.A. (1992).
38. Skoog Douglas A. West Donald M. Holler F. James. Química Analítica. Traducción de la 6a. Edición en Inglés. Ed. Mc. Graw Hill. Capítulo 25. México. (1997).
39. Annual Book ASTM Standard Vol. 03.06. Método ASTM-E1252-02. Obtención e Identificación de Espectros Infrarrojos para su Análisis Cualitativo. (2005).

BIBLIOGRAFÍA

40. Annual Book ASTM Standard Vol. 08.02. Método ASTM-D3418-03. Análisis Térmico de Polímeros por Calorimetría Diferencial de Barrido. (2005).
41. Annual Book ASTM Standard Vol. 08.01. Método ASTM-D1505-03. Determinación de Densidad de Plásticos por la Técnica de Columna de Gradientes. (2005).
42. Método NMX-E166-85. Determinación de Densidad de Plásticos por Columna de Gradiente. (1985).
43. Miller J.C. Miller J.N. Estadística para Química Analítica. Capítulo 7. Versión en español. 2ª. ed. Editorial Addison-Wesley Iberamerican, S.A. E.U.A. (1993).
44. R. Spiegel Murray, J. Stephens Larry. Estadística, Serie Schaum. 3a. ed. Editorial Mc Graw Hill. México. (2002).
45. C. Montgomery Douglas. Diseño y análisis de experimentos. Versión en español. 2a. ed. Editorial Limusa Wiley. México. (2004).
46. Erwin Kreyszi. Introductory mathematical Statistics. Principles and methods. John Wiley & Sons Inc. U.S.A. (1970).
47. Annual Book ASTM Standard Vol. 08.01. Método ASTM-D5227-01. Medición de Contenido Extraíble en Hexano de Poliolefinas. (2005).